

Elektrolitok szerkezetének vizsgálata modell oldatokban és talajkivonatokban

DARAB KATALIN, CSILLAG JULIANNA és PINTÉR ISTVÁN

*MTA Talajtani és Agrokémiai Kutató Intézete és Május 1
Ruhagyár Számítástechnikai Osztálya, Budapest*

A talaj oldata elektrokémiai szempontból elektrolit oldatnak tekinthető. Az oldat ionális koncentrációja nem szikes talajoknál viszonylag kicsi, 0,01 mól/l körüli érték. Szikes talajoknál a szikesedés jellegétől és mértékétől függően a talaj oldatának összes sókoncentrációja megnő, az oldat kémiai összetétele megváltozik, és egyre inkább a vízben jól oldódó sók válnak az oldat uralkodó összetevőivé. A szikes talajok esetében, ha a talaj oldatában levő sók átlagos egyenértéksúlyát 60 g-nak vesszük [6, 11, 12, 13, 14] az elektrolit oldat koncentrációja 0,1 – 5 mól/l között van, sőt az 5 mól/l koncentrációt meg is haladhatja. Az oldat jellemző ionjai: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- . A sófelhalmozódás geokémiai törvényeinek megfelelően a kisebb sótartalomra a karbonát-hidrokarbonát, a töményebb oldatokra a szulfát, szulfát-klorid és klorid-szulfát anion összetétel jellemző [11, 12, 13]. A talajoldat koncentrációja, ionális összetétele nemcsak a szikesedés jellegétől és mértékétől függ, de egyúttal meghatározza a szikesedés következtében fellépő talajtani változásokat és a talaj oldatának növényfiziológiai hatását is.

A talajkémiai szakirodalomban kevés adatot találunk [1, 10, 14, 16, 21, 22], amely a talaj oldatának viselkedését mint elektrolit oldat viselkedését jellemezné, holott az ionok elektrosztatikai kölcsönhatása és ezzel együtt ionális koncentrációja, az ionok aktivitása, az oldat ionjainak milyensége és aránya, ezek változása, kihat a szikes talajok anyagforgalmára, sóforgalmára, a kationok kicserélődési egyensúlyára, a vízben gyengén, vagy közepesen oldódó sók oldhatóságára is. Számolni kell az elektrolit oldatok viselkedésével olyan mérési módszerek alkalmazásánál, mint a talaj oldata, vizes kivonata elektromos vezetőképességének a mérése, az ionok aktivitásának meghatározása.

A teljesen disszociált elektrolit oldatokban a különböző töltésű ionok között elektrosztatikai vonzás lép fel. Ez az elektrosztatikai kölcsönhatás, mely az oldat koncentrációjától és az oldatban levő ionok töltésétől függ, az elektrolit oldatok sajátos szerkezetét alakíthatja ki. Amennyiben az elektrosztatikai vonzás elég erős, úgy az egymással kölcsönhatásba lépő anion és kation úgy viselkednek, mintha nem lennének ionizált állapotban, hanem ionpárt, ionasszociátumot képeznek [7]. Az ionasszociátum nem rendelkezik töltéssel, ha a kapcsolódó ionok vegyértéke egyenlő — pl. $\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} =$

$= \text{CaSO}_4^0$ —. Töltéssel bíró ionpár képződik, ha a kapcsolódó ionok vegyértéke különböző — pl. $\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{NaCO}_3^-$ —.

A kölcsönhatásra a tömeghatás törvényét alkalmazva, az ionpárképzési hajlamra jellemző asszociációs állandót kapjuk Pl. CaSO_4 esetében

$$K_{\text{Assz}} = \frac{(\text{CaSO}_4^0)}{(\text{Ca}^{2+})(\text{SO}_4^{2-})} \quad (1)$$

ahol: () ionaktivitásokat jelöl.

A gyakorlatban többnyire a fenti állandó reciprok értékét adják meg, s ezt disszociációs állandónak nevezik.

$$K_d = \frac{(\text{Ca}^{2+})(\text{SO}_4^{2-})}{(\text{CaSO}_4^0)} \quad (2)$$

Az előbbiekből következik, hogy minél kisebb a „ K_d ” disszociációs állandó értéke, annál nagyobb mértékű az ionpárképzés.

Az 1. táblázatban néhány, a szikes talajok oldatában valószínűsíthető ionpár disszociációs állandójának értékét közöljük. A táblázatban felsorolt adatok mutatják, hogy az ionpárképzés mértékét erősen befolyásolja:

1. táblázat

A szikes talajoldatokban legvalószínűbben előforduló ionpárok disszociációállandói

(1) Ionpár	K_d
CaCO_3^0	$6,3 \times 10^{-4}$
CaHCO_3^+	$5,5 \times 10^{-2}$
CaSO_4^0	$5,25 \times 10^{-3}$
MgCO_3^0	$4,0 \times 10^{-4}$
MgHCO_3^+	$6,9 \times 10^{-2}$
MgSO_4^0	$5,88 \times 10^{-3}$
NaCO_3^-	$5,35 \times 10^{-2}$
NaHCO_3^0	1,78
NaSO_4^-	$2,4 \times 10^{-1}$

Az elektrosztatikusan kapcsolódó ionok töltése. A z_1 és z_2 vegyértékű kation és anion akkor képeznek stabil ionpárt, ha egymást $3,5(z_1 \cdot z_2)$ Å távolságra megközelítik. Két egyvegyértékű ion esetében ritka, hogy azok a BJERRUM által megadott kritikus $3,5$ Å-re megközelítsék egymást. 1 — 1 elektrolitnál ezért alig fordul elő ionpárképződés. Ezzel szemben 2 — 2 elektrolitokban szinte mindig képződnek ionasszociátumok, mivel a kritikus távolság esetükben már 14 Å.

Azonos aniont tartalmazó ionpároknál az ionpárképzésre való hajlam függ a kation elektronegativitásától [9]. Az ionpár stabilitása a kation növekvő töltésével és csökkenő ionátmérőjével nő. Ilyen összefüggés van a két- és háromvegyértékű

kationok hidroxidjai, valamint a kétvegyértékű kationok karbonátjai esetében. A $\text{Me}(\text{OH})^{2+}$ típusú ionpárok éppen a kationok nagyobb elektronegativitásánál fogva stabilabbak, mint a $\text{Me}(\text{OH})^+$ típusú ionpárok. Ennek megfelelően az előbbiek pK_d értéke öt-hat egységgel nagyobb, mint az utóbbiaké. A NaCO_3^- , CaCO_3^0 és MgCO_3^0 ionpárokat összehasonlítva, a NaCO_3^- ionpár a legkevésbé stabil, pK_d értéke két egységgel kisebb, mint a CaCO_3^0 és MgCO_3^0 ionasszociátumok stabilitását jellemző pK_d értékek. Az igen kis ionrádiusú, s ezért viszonylag nagy töltéssűrűségű Mg^{2+} ion ionpárképzési hajlama pedig a Ca^{2+} ionénál is nagyobb. Az azonos vegyértékű kationok szulfát és hidrokarbonát ionpárjai esetében az elektronegativitás és az ionpárképzési hajlam között az előbbivel azonos összefüggés nem mutatható ki.

Azonos ionokat tartalmazó oldatban a képződő ionpárok mennyiségét az ionok vegyértéke mellett elsősorban az elektrolit töménysége határozza

meg. Minél nagyobb az oldat koncentrációja, annál inkább érvényre jutnak az ionok közötti elektrosztatikai kölcsönhatások. Fordítva, a hígítással az ionok elektrosztatikai kölcsönhatása csökken és végtelen híg oldatban — melyben az ionok közötti távolság igen nagy — megszűnnek. Az ilyen híg oldatokban már nincsenek ionpárok, csak szabad hidratált ionok.

Az ionpárok az oldatban levő disszociált szabad ionokból képződnek. Az ionpárképződés eredményeként csökken az elektrolit oldat összes ionális koncentrációja, az ionpár képzésében résztvevő ionok koncentrációja, aktivitása. Aktivitási koefficiensük ezzel szemben nő, közelebb kerül az 1-hez.

Az ionpárok mennyisége egy adott elektrolit oldatban közvetlenül nem határozható meg. A hagyományos analitikai eljárások során az ionpárok elbomlanak, s ezért ilyen módon csak az adott ionok teljes mennyiségét határozzuk meg. Az így mért „ionkoncentrációk” tehát meghaladják az oldatban ténylegesen jelenlevő szabad ionok mennyiségét.

Közvetve az elektrolit oldatoknak a DEBYE-HÜCKEL által feltételezett ideális viselkedéstől való eltérése felhasználható az ionasszociátumok koncentrációjának, disszociációs állandójának számítására.

Felhasználható az ionpárképződés kimutatására az oldatok elektromos vezetőképességének tényleges és az elektrolitok ideális viselkedését feltételező elméleti értékei közötti eltérés. TANJI [25] különböző koncentrációjú klorid oldatoknak ($1 \times 10^{-3}n$, $5 \times 10^{-3}n$, $1 \times 10^{-2}n$, $5 \times 10^{-2}n$ és $0,1 n$ NaCl, CaCl_2 , MgCl_2) mérte és számította az ekvivalens vezetőképességet. A számolt és mért ekvivalens vezetőképesség értékek jól megegyeztek. Szulfát oldatokban megismételve a vizsgálatokat, a számított és mért vezetőképességi értékek nem egyeztek. Az eltérés függött a kation milyenségétől és az oldat töménységétől. Jó egyezést kapott a mért és számított értékek között akkor, ha figyelembe vette a NaSO_4^- , CaSO_4^0 és MgSO_4^0 ionpárképződések lehetőségeit, s ezzel az oldat ionerősségének értékét korrigálta.

Az ionaktivitás és aktivitási koefficiens számítása és értelmezése is felhasználható az ionpárképződés modelljének ellenőrzésére.

Megadható az aktivitási koefficiens az oldat ionerősségéből számításal. Kifejezhető az ionok individuális aktivitási koefficiense az illető iont tartalmazó sók közepes aktivitási koefficienseiből. Megadható mint az ionszelektív elektróddal mért ionaktivitás és a hagyományos analitikai eljárással meghatározott ionkoncentráció hányadosa. Az utóbbi eljárással mérési adatokból kapott aktivitási koefficiens sem felel meg az ionok individuális aktivitási koefficiensének, mivel az ionaktivitás az oldatban függ az illető ionnal sőt képező ellentétes töltésű ion hatásától, s így az ionaktivitásból és koncentrációból számított individuális ionaktivitási koefficiens függ a jelenlevő egyéb ionok milyenségétől is.

A tényleges ionkoncentráció, aktivitás és ionpárkoncentráció meghatározása iteratív módszerrel, számítással történhet az analitikailag mért ionkoncentrációknak és ionpár disszociációs állandóknak az ismeretében [1, 16]. A módszer több lépésből áll, melyek ciklusban ismétlődnek. Az első lépésben a mért ionkoncentrációkból számítjuk az oldat ionerősségét, s a DEBYE-HÜCKEL egyenletből az ionok individuális aktivitási koefficienseit. Az ionok milyenségének, aktivitásainak és a várhatóan képződő ionpárok disszociációs állandóinak ismeretében számítjuk az ionpárok koncentrációit. Az így kapott ionpárkoncentráció azonban nem a valóságnak megfelelő érték, hiszen nem a tényleges ionkoncentrációkból indultunk ki. Úgy köze-

lítjük a helyes értéket, hogy az analitikai koncentrációkból levonjuk a kapott ionpár-koncentrációkat. Majd új ciklus kezdődik, amelyben az új ionkoncentrációkból számítjuk az ionerősséget, ionaktivitási koefficienseket, ionpár-koncentrációkat. Az eljárást addig kell folytatni, amíg a számított értékek adott hibahatáron belül nem változnak az egymást követő lépések során. Az iterációk konvergáló értékeit tüntettük fel folyamatos vonallal az 1. ábrán. Látható, hogy minden lépés után kisebbek lesznek az eltérések, végül egy adott koncentrációnál, mely most már a valódi érték, az ingadozás megszűnik. NAKAYAMA [17] CaCO_3 telített oldatában, a CO_2 különböző parciális nyomása mellett mérve az oldat pH-értékét, Ca^{2+} aktivitását és összes Ca^{2+} koncentrációját, iterációs és grafikus számítás kombinációjával határozta meg a CaHCO_3^+ és CaCO_3^0 ionpárok disszociációs állandóit. A számítások alapjául az ionpárok disszociációs egyenletei, a DEBYE-HÜCKEL egyenlet, valamint a kalcium tömegmérlege szolgáltak. Az általa CaHCO_3^+ ionpárra kapott disszociációs állandó értéke jól egyezett az irodalmi értékkel, a CaCO_3^0 ionpár esetén a K_d érték kisebb volt az irodalmi értéknél.

Az ionpárképződés befolyásolja az erős elektrolitok látszólagos disszociációját, ami azt jelenti, hogy a szabad ionok számát csökkentő ionpárképződés eredményeként a disszociáció foknak látszólagos értéke 1-nél kisebb lesz.

NAKAYAMA és RASNICK [20] $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ disszociációját és oldhatóságát vizsgálta vizes oldatban. Ionszelektív elektródával mérték a Ca^{2+} aktivitását és hagyományos analitikai módszerrel az oldat összes kalcium ion koncentrációját.

Részleges disszociáció esetén

$$(\text{Ca}^{2+}) = \alpha \gamma_{\text{Ca}^{2+}} [\text{Ca}^{2+}]_T$$

ahol

(Ca^{2+}) = a kalcium ion aktivitása

$\gamma_{\text{Ca}^{2+}}$ = a kalcium ion aktivitási koefficiense

α = a CaSO_4 disszociáció foka

$[\text{Ca}^{2+}]_T$ = az oldat összes kalciumkoncentrációja.

Számításaik kezdetén a $\gamma_{\text{Ca}^{2+}}$ értékét önkényesen választották meg, s ismerve az egyenlet többi tényezőjét, számolták a látszólagos disszociáció fokot, majd ebből a disszociált kalcium ionok koncentrációját. Ebből számították az ionerősséget, az új $\gamma_{\text{Ca}^{2+}}$ -értéket. Ezután a fenti számítást ismételték. Az ismétlést addig folytatták, míg a két egymás után következő lépésben a számított látszólagos disszociációfok és a Ca^{2+} aktivitási koefficiense nem változott. Ismerve az oldat összes Ca^{2+} és SO_4^{2-} ionkoncentrációját a $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ látszólagos disszociáció állandója megadható volt.

$$K_d = \frac{([\text{Ca}^{2+}]_T \alpha \gamma_{\text{Ca}^{2+}})([\text{SO}_4^{2-}]_T \alpha \gamma_{\text{SO}_4^{2-}})}{(1 - \alpha)[\text{Ca}^{2+}]_T \gamma_{\pm \text{CaSO}_4}}$$

Felhasználható az ionpárképződési modell értelmezése a gyengén oldódó sók oldhatóságának vizsgálatára [3, 4, 15, 18, 19]. TANJI [26] vizsgálta a gipsz oldhatóságát közös ionot tartalmazó és idegen ionos elektrolit oldatokban, figyelembe véve az esetleges ionpárképződés lehetőségét is. Az oldódási egyensúly elérése után mérte a szűrletben az ionkoncentrációkat. A mért

ionkoncentrációk, a DEBYE-HÜCKEL egyenlet, a CaSO_4 , MgSO_4 és NaSO_4^- ionpárképződési konstansok (K_d) és a gipsz termodinamikai oldhatósági szorzatának értékeiből iterációval számította a gipsz oldódását a képződött ionpárok koncentrációinak figyelembe vételével. Végül ionszelektív elektródákkal mérte a Ca^{2+} , Mg^{2+} és Na^+ ionok aktivitását az oldatban. A mért és számított ionaktivitások jól megegyeztek. Idegen ionokat tartalmazó elektrolit oldat koncentrációjának növekedésével természetesen a gipsz oldhatósága nőtt. Ez a növekedés nagyobb volt, mint az elektrolit oldat ionerősségének növekedésével számított érték. Feltételezve, hogy a gipsz oldódásakor oldatba menő SO_4^{2-} ionok a Mg^{2+} és Na^+ ionokkal MgSO_4 és NaSO_4^- ionpárokat képeznek, az eltérés értelmezhető volt. Szulfát oldatokban a gipsz oldódása a koncentráció növekedésével csökkent. Az oldhatóság Na_2SO_4 oldatban kisebb volt, mint MgSO_4 oldatokban, mivel a MgSO_4 ionpárképzési hajlama erősebb, mint a NaSO_4^- -é.

MEITES, PODE és THOMAS [15] szintén a gipsz oldhatósági viszonyait tanulmányozták. A gipsz termodinamikai oldhatósági szorzatát, oldhatóságát és a CaSO_4 ionpár-koncentrációt iterációval számították. A szerzők az ionok individuális aktivitási koefficiensei helyett a CaSO_4 közepes aktivitási koefficiensével számoltak, figyelembe véve a Ca^{2+} és SO_4^{2-} ionok feltételezett koncentrációját és a CaSO_4 ionpár disszociációs állandóját. A gipsz oldhatósági szorzata $2,58 \times 10^{-5}$, oldhatósága ionpárok nélkül $1,042 \times 10^{-2}$ mól/l, ionpárokkal $1,528 \times 10^{-2}$ mól/l értékeknek adódott.

NAKAYAMA és RASNICK [20] ugyancsak a gipsz oldhatósági szorzatát számolták iterációs és grafikus eljárások kombinációjával. Az ionpárképződés lehetőségét figyelembe véve az irodalmi értékkel jó egyezést kaptak ($2,5 \pm 0,1 \times 10^{-5}$).

BABCOCK és MARION [2] véleménye szerint az oldhatósági szorzat értéke konstans, független az oldat ionerősségétől és az ionpárképzéstől. Az oldódást egyensúlyi állapotként kezelve a $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oldhatósági szorzatát számították a gipsz oldódására jellemző szabad energia változásból, s $2,46 \times 10^{-5}$ értéket kaptak. Más irodalmi adatok szerint valamely gyengén oldódó só, s vele egyensúlyt tartó telített oldata termodinamikailag nem ideális rendszer. NAKAYAMA [18] szerint a gipsz oldhatósági szorzata az ionpárképződés disszociáció állandójának függvényében ábrázolva lineáris összefüggést ad.

BENNETT és ADAMS [3] talajban vizsgálták a gipsz oldhatóságát úgy, hogy először a talaj oldatához hasonló modell oldatokban ellenőrizték az iterációs eljárás helyességét, majd azt talajoldatokra alkalmazták. Számították a talajoldatokban az ionpár-koncentrációkat, a Ca^{2+} és SO_4^{2-} ionok aktivitását, a $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oldhatósági szorzatát és közepes aktivitási koefficienseit.

BENNETT és ADAMS [4] a $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oldhatósági viszonyait is tanulmányozták. Iterációs és grafikus módszerrel számították a talajoldat-hoz hasonló összetételű elektrolitokban a pH, kalcium és foszfát koncentráció ismeretében a CaHPO_4 és $\text{CaH}_2\text{PO}_4^+$ ionpár-koncentrációkat. Az így kapott ionpár-koncentráció értékekkel korrigált Ca^{2+} és HPO_4^{2-} aktivitásokból számított oldhatósági szorzatok egymás között és az irodalmi értékkel jól megegyeztek, ha az oldat CaHPO_4 -re telített volt.

OSTER és MCNEAL [21] a talaj nedvességtartalmának változásából eredő talajoldatösszetétel-változást vizsgálták, figyelembe véve az ionpár-

képződést, a sók kicsapódását, oldódását és a kationcserét. A talajoldatban sok SO_4^{2-} , Cl^- és Na^+ ion volt, Ca^{2+} és Mg^{2+} koncentrációjuk közepes, K^+ és HCO_3^- koncentrációjuk alacsony volt. A számítási modell helyességét a mért és számított vezetőképesség összehasonlításával ellenőrizték.

A felsorolt irodalmi adatok arra utalnak, hogy bár az ionpároképződés direkt módszerekkel nem mutatható ki, az ionpároképződést figyelembe vevő modell sok esetben jól alkalmazható, amikor az elektrolit oldat az ideálistól eltérően viselkedik, és ez az eltérés az oldatban levő ionok elektrosztatikus kölcsönhatására vezethető vissza. Különösen fontos lehet ez a hatás a több-vegyértékű ionokat tartalmazó koncentrált elektrolit oldatokban, melyek valamely, vízben gyengén, vagy közepesen oldódó szervesen sóra telítettek. Ilyen esetekben az elektrosztatikai kölcsönhatások figyelembe vétele, beleértve az ionpároképződés modelljét, eszköz lehet az oldódási egyensúlyok, a közvetlenül mért ionaktivitások, az iontranszport, ioncsere mennyiségi értelmezéséhez.

Anyag és módszerek

Vizsgálatainkat modell oldatokkal és talajkivonatokkal végeztük.

Vizsgálatok modell oldatokkal

Modell oldatként Na_2CO_3 — NaHCO_3 oldatot használtunk. A standard oldat összes koncentrációja 0,5 n volt, s a beméréskor a Na_2CO_3 — NaHCO_3 molaránya közelítőleg 1 : 1. A törzsoldatból kiforralt, hűtött desztillált vízzel 1 : 5; 1 : 10; 1 : 25; 1 : 50; 1 : 100 és 1 : 500 arányban hígított oldatokat készítettünk. A frissen készített oldatok pH értékét üveg elektródával mértük, CO_3^{2-} , HCO_3^- koncentrációit acidimetriásan, potenciometriás titrálással határoztuk meg. Az oldatok nátrium ion koncentrációját lángfotometriásan „Zeiss Flaphokol” lángfotométeren, nátrium ion aktivitását ionszelektív membrán elektródával kettős sóhidas KNO_3 -os Ag/AgCl vonatkoztató elektróda mellett mértük. A mért koncentráció értékekből az oldat ionerősségét, valamint az ionerősség ismeretében a DEBYE-HÜCKEL egyenletből az ionaktivitási koefficienseket számítottuk. A számításokhoz a DEBYE-HÜCKEL egyenlet következő formáját használtuk:

$$-\log \gamma_i = \frac{Az_i^2/\sqrt{I}}{1 + Ba_i/\sqrt{I}} \quad (3)$$

ahol I = az oldat ionális koncentrációja mól/l

z_i = az ion vegyértékszám

A és B = a hőmérséklettől függő állandó, értékük 25 °C-on 0,501 és 0,329

a_i = a kérdéses ion hidratált alakjának átmérője Å.

A nátrium ion aktivitás- és koncentrációhányadosát pedig mint a nátrium ionok mért aktivitási koefficienseit adtuk meg (2. táblázat). A mért és számított aktivitási koefficiensek egymástól eltérőek voltak, s a nátrium ion ionerősségből számított aktivitási koefficiense minden koncentrációban nagyobb volt, mint az aktivitás és koncentráció hányadosából megadott érték. Feltehető, hogy a koncentrációk és az ezekből számított ionerősség

2. táblázat

Nátriumkarbonát—nátriumhidrogénkarbonát modell oldatok vizsgálati adatai

(1) Hígítási arány	pH 24 °C	Na ⁺	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	(2) Ionerősség	(3) Na ⁺ aktivitás	(4) γNa ⁺ mért	(5) γNa ⁺ (Debye— Hückel- egyenletből)
(mól/l) × 10 ³								
1	10,04	552,20	188,60	193,15	749,85	270,0	0,488	0,641
5	10,09	110,40	37,34	39,52	149,60	77,0	0,697	0,750
10	10,07	55,22	18,07	20,85	74,18	41,0	0,742	0,797
25	10,02	22,39	7,40	7,53	29,76	17,5	0,781	0,851
50	9,97	10,78	3,57	4,51	14,79	9,4	0,872	0,886
100	9,94	5,22	1,73	2,42	7,28	4,6	0,881	0,915
500	9,73	1,04	0,28	0,60	1,38	0,87	0,837	0,960

nagyobb, mint az oldatok tényleges ionális koncentrációja, s az ionerősség-csökkenés ionpárpépződési modellel megközelíthető.

A feltevés ellenőrzésére az ADAMS [1] által leírt iteratív számítási modellt alkalmaztuk a két elektrolitból felépülő nátriumkarbonát-nátriumhidrokarbonát rendszerekre.

A számítás menete

Az ionkoncentrációkból számítottuk az oldat látszólagos ionerősségét, ebből a 3. sz. egyenlettel az oldatban levő ionok individuális aktivitási koefficienseit. Ezután az alábbi összefüggésekből

$$K_{\text{NaCO}_3} = \frac{(\text{Na}^+)(\text{CO}_3^{2-})}{[\text{NaCO}_3]} = 5,35 \cdot 10^{-2} \text{ és}$$

$$K_{\text{NaHCO}_3} = \frac{(\text{Na}^+)(\text{HCO}_3^-)}{[\text{NaHCO}_3]} = 1,78$$

ahol () ionaktivitásokat és

[] koncentrációkat jelent, számoltuk a NaCO₃ és NaHCO₃ ionpár-koncentrációkat és

$$[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{mért}} - [\text{NaCO}_3]$$

$$[\text{HCO}_3^-] = [\text{HCO}_3^-]_{\text{mért}} - [\text{NaHCO}_3]$$

$$[\text{Na}^+] = [\text{Na}^+]_{\text{mért}} - \{[\text{NaCO}_3] + [\text{NaHCO}_3]\}$$

összefüggésekből a karbonát, hidrokarbonát és nátrium ion koncentrációk módosított értékeit adtuk meg. Az új ionkoncentrációkból ismét számítottuk az ionerősséget, az aktivitási koefficienseket, ionaktivitásokat és ionpár-koncentrációkat. A módosított ionkoncentráció mindig a mért ionkoncentráció és az előző számítási ciklusban kapott ionpár-koncentráció különbsége. Mikor az egymást követő lépésekben az előző és a módosított ionkoncentráció különbsége 1%-nál kisebb volt, a számítást befejezettnek tekintettük.

3. táblázat

Nátriumkarbonát—nátriumhidrogénkarbonát modell oldatok elektrolitszerkezete
(Számítással kapott adatok)

(1) Hígítási arány	Elektrolitszerkezet					Ion- erősség	Na + aktivi- tás	γ_{Na^+}	$\gamma_{\text{CO}_3^{2-}}$	$\gamma_{\text{HCO}_3^-}$	(2) $K_{\text{d}_2} \times$ $\times 10^{11}$
	Na +	CO_3^{2-}	HCO_3^-	NaCO_3	NaHCO_3						
	(mól/l) $\times 10^3$			(mól/l) $\times 10^4$		(mól/l) $\times 10^3$					
1	437,9	92,4	174,9	9562,00	1894,00	540,1	289,9	0,662	0,192	0,662	1,39
5	97,4	25,5	38,4	1199,00	122,20	125,4	74,3	0,762	0,337	0,762	2,40
10	50,5	13,8	20,5	442,10	37,79	65,5	40,7	0,804	0,419	0,804	2,99
25	21,2	6,3	7,5	115,15	6,53	27,6	18,1	0,855	0,535	0,855	5,06
50	10,4	3,2	4,5	35,10	2,08	14,1	9,2	0,888	0,623	0,888	5,44
100	5,1	1,6	2,4	10,21	0,58	7,1	4,7	0,916	0,704	0,916	6,03
500	1,1	0,3	0,6	0,43	0,03	1,3	1,0	0,960	0,848	0,960	7,50

(2) A szénsav második disszociáció-állandója.

Az iterációs számításokat számítógépesen végeztük. A számításokhoz a programot PL/1 univerzális programnyelven írtuk és ESZR-20 típusú gépen futtattuk. Ha az eljárás nem konvergál (100 lépés után sem éri el az előírt pontosságot), a ciklus nem folytatódik tovább, hanem új adatok feldolgozása kezdődik. A számítással kapott Na⁺, CO₃²⁻, HCO₃⁻ ionkoncentrációkat és aktivitási koefficienseket, az oldat ionerősségét és a nátrium ion aktivitását a 3. táblázatban adtuk meg. Ugyancsak itt tüntettük fel a szénsav iterált ionaktivitásokból számított második disszociáció állandójának értékét is.

A 2. és 3. táblázat adatait összehasonlítva kitűnik, hogy az ionszelektív elektróddal mért és iterációval számított nátrium ion aktivitások jól egyeznek. Egyébként ezt mutatja a 2. ábra is, ahol a számított Na⁺ ion aktivitásoknak az oldat ionerősségének függvényében számolt regressziós egyenletét ábrázoltuk, s ezen feltüntettük a mért nátrium aktivitás értékeit. Ugyanezen az ábrán tüntettük fel a NaCO₃ és NaHCO₃ ionpárok koncentrációinak ionerősség függvényeit. Végül annak szemléltetésére, hogyan befolyásolja az ionpárképződés az oldatban levő szabad töltéssel bíró ionok koncentrációit, ábrázoltuk a Na⁺, CO₃²⁻ és HCO₃⁻ ionok iterációval számított és mért koncentrációinak hányadosát az oldat ionerősségének függvényében (3. ábra).

Telítési talajkivonatok

A talajkivonatok ionkoncentrációjának, ionaktivitásának és ionpárkoncentrációinak vizsgálatára két jellegzetes szikes területről begyűjtött talajminta telítési kivonatának elemzési adatait használtuk fel. Ezek közül az egyik egy karbonátos szoloncsák (4. táblázat, 1. sz. szelvény) és karbonátos szoloncsák-szolonyc (4. táblázat 2. sz. szelvény) talajokkal borított terület volt. A másik megmintázott területet kerges és közepes szolgyos szolonyc talajok borították (4. táblázat 7. és 109. sz. szelvények). Mindkét területről begyűjtött talajminták telítési kivonatait elemeztük a szikesre jellemző

4. táblázat

Szikes talajok telítési kivonatainak mért ionkoncentrációi

(1) Talajtípus, szelvénytípus, szintmélység, cm	pH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	(2) Ionerősség
(mol/l) × 10 ³									

A) Karbonát-hidrokarbonátos szoloncásakok

1. sz. szelvény									
0 - 3	9,35	0,25	0,35	95,30	4,75	38,10	17,05	17,70	120,30
3 - 10	10,15	0,32	0,28	81,50	8,90	38,80	4,90	15,80	96,84
10 - 20	9,70	0,36	0,45	66,70	7,20	30,00	5,45	17,80	84,15
20 - 30	9,90	0,11	0,07	39,70	4,45	14,40	2,30	14,40	48,10
30 - 40	9,55	0,54	0,36	33,50	2,65	11,30	3,70	9,60	41,69
40 - 50	9,75	0,62	0,30	36,00	3,05	14,60	2,90	5,55	41,80
2. sz. szelvény									
3 - 10	10,10	0,54	0,29	88,50	8,90	44,60	7,05	11,20	105,70
10 - 20	10,40	0,42	0,26	82,80	3,55	56,70	5,15	9,35	93,16
20 - 30	10,40	0,33	0,75	68,70	5,60	45,10	3,15	8,63	80,86
40 - 50	9,75	0,53	0,40	19,50	3,55	8,90	1,35	5,30	28,50
50 - 60	9,40	1,05	0,53	17,70	1,10	8,60	4,25	4,50	29,25

B) Szulfátos szolonyeczek

7. sz. szelvény									
10 - 20	6,87	1,48	1,33	45,09	Ø	8,44	21,70	0,00	75,78
20 - 40	6,44	3,50	3,55	102,17	Ø	2,82	57,55	1,37	182,40
40 - 60	6,75	6,61	5,76	133,40	Ø	1,89	76,30	3,10	246,50
60 - 80	7,64	11,27	9,17	186,64	Ø	1,53	104,34	3,17	345,20
80 - 100	7,61	2,29	2,17	64,60	Ø	7,71	33,03	3,88	113,10
100 - 120	7,94	0,95	1,08	84,75	Ø	4,64	44,75	3,55	140,00
120 - 140	8,22	0,90	0,65	63,11	Ø	7,09	31,23	3,38	102,30
109. sz. szelvény									
0 - 10	6,75	1,11	1,11	9,66	Ø	5,22	2,22	0,00	16,32
20 - 40	6,80	0,95	1,56	18,12	Ø	6,16	4,72	9,30	31,23
40 - 60	7,10	0,90	3,62	31,35	Ø	3,93	11,75	15,58	57,96
60 - 80	7,75	1,08	3,85	35,12	Ø	4,21	11,23	17,23	60,58
80 - 100	7,83	0,68	2,53	25,58	Ø	3,35	7,03	13,67	41,75
100 - 120	7,50	0,63	1,85	18,92	Ø	5,37	6,93	10,74	36,32
120 - 140	7,49	0,69	1,14	10,12	Ø	6,60	2,52	5,46	19,77

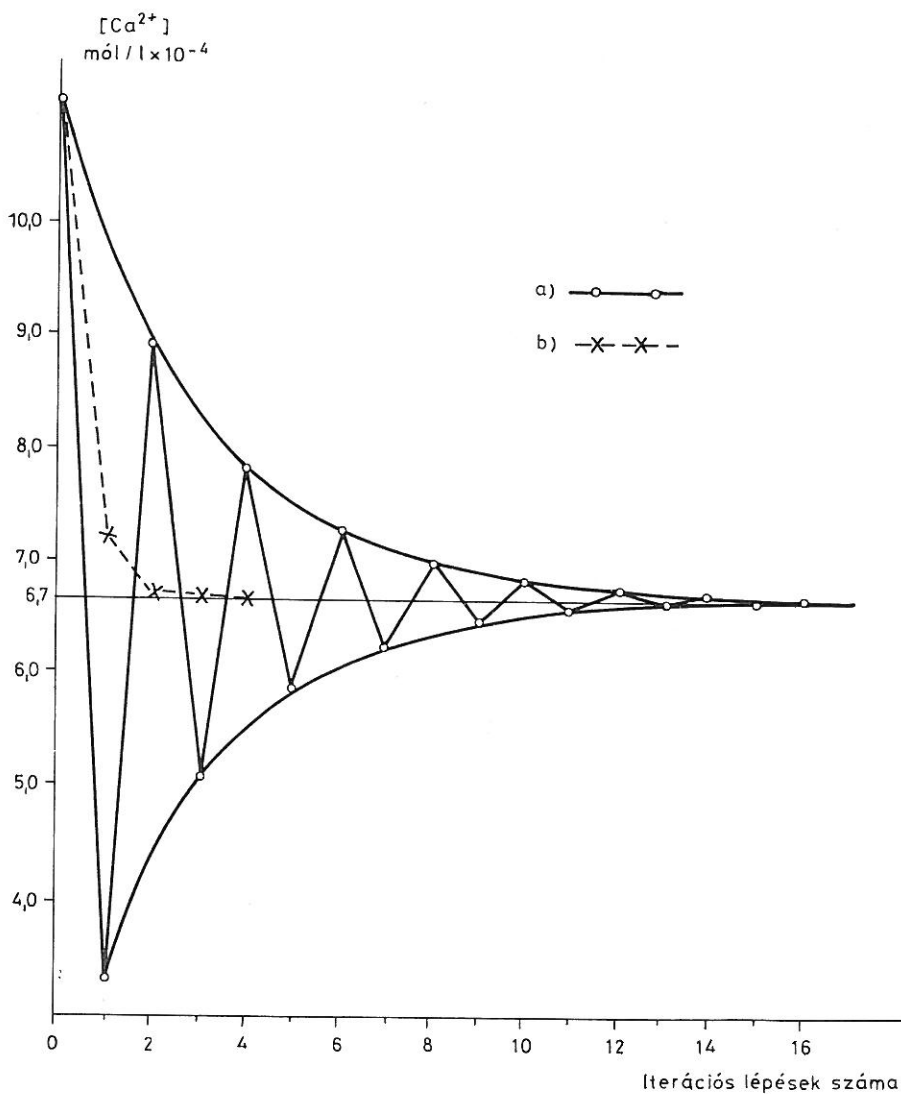
összetevőkre a szokásos analitikai módszerekkel. A karbonát-hidrokarbonát ionok koncentrációját acidimetrián potenciometrikus titrálással, a Cl⁻ ionok koncentrációját AgNO₃ mérőoldatokkal potenciometrikusan, a Mg²⁺ és Ca²⁺ ionok koncentrációját Komplexon III mérőoldattal titrimetrián, a SO₄²⁻ ionok koncentrációját közvetve a Ba²⁺ felesleg Komplexon III oldattal történő visszamérésével, a Na⁺ ionok mennyiségét lángfotometrián határoztuk meg. A szolonyec talajok telítési kivonataiból ezenkívül meghatároztuk a Na⁺ ionok aktivitását. A méréshez Radelkis OP-Na-7111 mérőelektrodát és kettős sóhidas Ag/AgCl összehasonlító elektrodát használtunk, a mérőműszer Radelkis gyártmányú volt. A mért ionkoncentrációkból kiszámítottuk az oldatok ionerősségét, az individuális aktivitási koefficienseket, majd az ionaktivitásokat. A lehetséges ionpárok (NaSO₄⁻, NaHCO₃⁰, NaCO₃⁻, CaSO₄⁰, CaHCO₃⁻, CaCO₃⁰, MgSO₄⁰, MgHCO₃⁺, MgCO₃⁰) koncentrációit megkap-

tuk az őket felépítő ionok aktivitásai és a megfelelő disszociációs állandók ismeretében.

Ezután az egyes ionok koncentrációit számítottuk ki úgy, hogy a mért ionkoncentrációkból kivontuk az általuk felépített ionpárok koncentrációinak összegét

$$[\text{Na}^+] = [\text{Na}^+]_{\text{mért}} - \{[\text{NaSO}_4^-] + [\text{NaCO}_3^-] + [\text{NaHCO}_3^0]\}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{mért}} - \{[\text{CaSO}_4^0] + [\text{CaCO}_3^0] + [\text{CaHCO}_3^+]\}$$



1. ábra

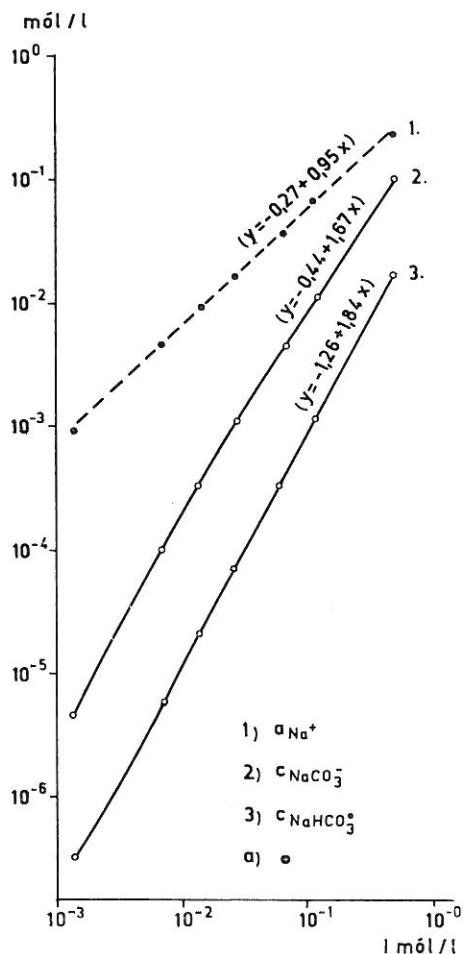
Ca^{2+} ionkoncentráció értékek az egyes iterációs lépések során. a) Az eredeti módszerrel is konvergens a számítás. b) Átlagolással hamarabb érjük el ugyanazt az eredményt.

$$\begin{aligned} [\text{Mg}^{2+}] &= [\text{Mg}^{2+}]_{\text{mért}} - \{[\text{MgSO}_4^0] + [\text{MgCO}_3^0] + [\text{MgHCO}_3^+]\} \\ [\text{SO}_4^{2-}] &= [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{mért}} - \{[\text{NaSO}_4^-] + [\text{CaSO}_4^0] + [\text{MgSO}_4^0]\} \\ [\text{CO}_3^{2-}] &= [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{mért}} - \{[\text{NaCO}_3^-] + [\text{CaCO}_3^0] + [\text{MgCO}_3^0]\} \\ [\text{HCO}_3^-] &= [\text{HCO}_3^-]_{\text{mért}} - \{[\text{NaHCO}_3^0] + [\text{CaHCO}_3^+] + [\text{MgHCO}_3^+]\} \\ [\text{Cl}^-] &= [\text{Cl}^-]_{\text{mért}} \end{aligned}$$

Ezután a javított ionkoncentrációkat kiinduló adatként használva új ciklust kezdtünk. Az eljárást akkor tekintettük eredményesen befejezettnek, mikor az egymást követő lépésekben az eltérés a legnagyobb ingadozást mutató ionkoncentráció esetében is kisebb volt 1%-nál.

A számítási modellt reprezentáló programot PL/1 univerzális programnyelven írtuk. A futtatást ESZR-20 típusú gépen végeztük. A program általános eljárásnak készült. Ez azt jelenti, hogy a megfelelő paraméterek (az ionok és ionpárok adatainak) megadásával tetszőleges ionpárok esetében alkalmazható, tehát különböző ionális összetételű oldatok elektrolit szerkezetének számítására alkalmas. Az ionok és ionpárok adatait két adat-tároló tömb tartalmazza. Ellentmondásos paraméterezés esetén a program hibajelzést ad. A jelen program korlátja, hogy legfeljebb 10 féle ion és 10 ionpár számítására alkalmas. (Az adatcsoportok száma természetesen tetszőleges lehet).

A több ionpárral végzett számítás során, ahogyan erre az eredeti módszer is utal [1], többször előfordult, hogy közbülső értékként negatív ionkoncentrációt kaptunk. Az irodalomban közölt eljárással emiatt az adatcsoportok (talajkivonatok) mintegy 50%-ánál nem tudtuk végigvinni a folyamatot. Különösen jellemző volt ez a nagy ionkoncentrációjú oldatokra. Fokozottan lépett fel ez a jelenség, ha egy ion többféle ionpár képzésében is részt vett. Ezt úgy hidaltuk át, hogy a módosított ionkoncentrációt nem közvetlenül kivonással, hanem átlagolással képeztük, ahogy erre a megoldásra az



2. ábra
Na⁺ ionaktivitások, NaCO₃⁻, NaHCO₃⁰ ionpárkoncentrációk az ionerősség függvényében Na₂CO₃–NaHCO₃ vizes oldatokban iteráció után. a) mért Na⁺ aktivitások.

irodalom is útmutatást ad. Mivel előfordulhat, hogy még az átlagolással kapott érték is negatív, a módszert tovább finomítottuk és súlyozással képeztük az átlagot. A legegyszerűbb esetekben nem képződik negatív ionkoncentráció érték és az eredeti módszer is konvergenciát biztosít. Ezeknél a mintáknál mind a két módszerrel elvégezve a számítást, azonos végeredményt kapunk, de az új módszer, ami átlagolást végez, gyorsabb (1. ábra).

Azoknál a mintáknál, ahol negatív ionkoncentráció lépett be, először olyan programot készítettünk, mely az első lépésben képződött negatív ionkoncentrációt az előző ionkoncentrációval átlagolva a módosított értéket a pozitív tartományba helyezi át (4. ábra c) pontja). A továbbiakban a program nem végzett átlagolást, hanem az eredeti iterációs számítást folytatta. Ez az eljárás nem volt megfelelő, mert lassan divergáló sor keletkezett, mely végül ismét negatív értékekhez vezetett (4. ábra folyamatos vonala). Konvergencia sort csak akkor kapunk, ha minden lépésben átlagolunk.

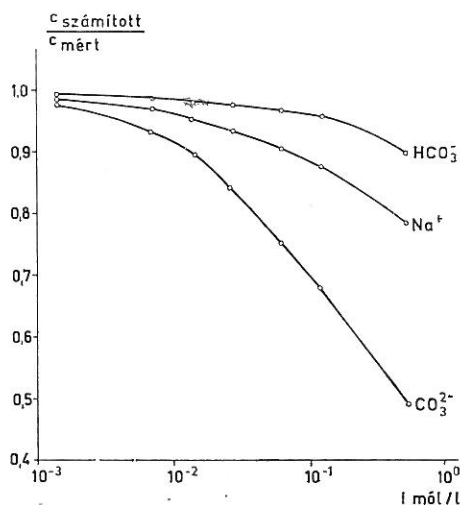
Az új program abban az esetben is működik, ha az átlagérték negatív, mivel az átlagolást súlyozással végzi. Ez azt jelenti, hogy az átlagérték nem középre, hanem a pozitív „előző” értékhez közelebb esik. A középtől való eltérés mértékét fejezi ki az ún. „hibafüggvény” (HF), mely az ionpár-koncentráció összeg (kivonandó) és az eredeti ionkoncentráció (kisebbitendő) hányadosa. Ha a kivonandó nagyobb, mint a kisebbitendő, negatív érték jelenik meg, ekkor $HF > 1$. Ezért súlyozott átlagolást végzünk. A kapott iterált ionkoncentráció érték:

$$C_{i(\text{iterált})} = \frac{C_{i(\text{előző})} HF + C_{i(\text{új})}}{HF + 1}$$

ahol

$C_{i(\text{új})} = C_{i(\text{mért})} - \{\sum C_{i(\text{ionpár})}\}$ lehet negatív.

$HF > 1$ esetén az új pont a középtől az előző érték felé tolódik.



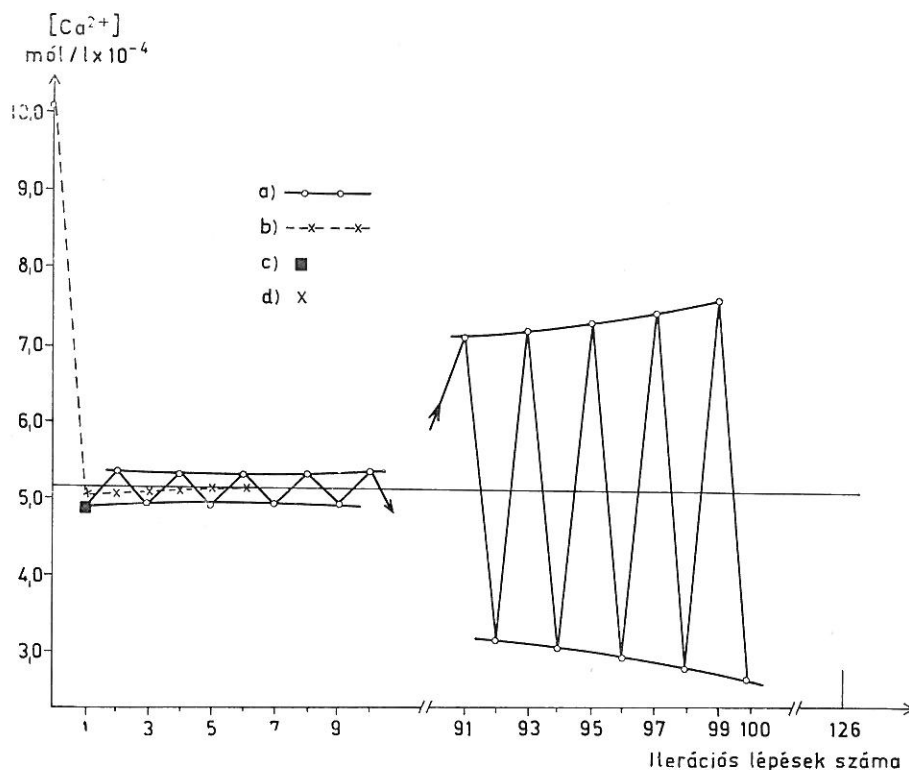
3. ábra

Számított és mért ionkoncentrációk viszonyának függése az ionerősségtől Na_2CO_3 – NaHCO_3 vizes oldatokban.

Az iteráció során a különbségek csökkennek, a HF értéket minden lépésben közelebb visszük 1-hez a $\frac{HF + 1}{2}$ kifejezés segítségével. HF = 1 esetén a számtani közepet kapjuk.

Az eredeti eljárással konvergáló esetekben a hibafüggvény eleve 1. A többször súlyozott átlagot képeztünk (4. ábra szaggatott vonala). Utólag kiderült, hogy a vizsgált kivonatokkal az egyszerű átlagolás is célhoz vezetett volna, mivel egy esetben sem keletkezett volna negatív átlagérték. Így azonban általános eljárás áll rendelkezésünkre, ami minden ionális összetétel esetén konvergenciát biztosít. A számítás akkor ér véget, ha elérjük a megadott százalékos pontosságot (1%) és ha a hibafüggvény értéke 1. Ha ez a lépésszám felső határáig (a programban szereplő ionpárok száma szorozva hússzal) nem történik meg, új adatszoport feldolgozása kezdődik el.

A fenti eljárással számítottuk a talajkivonatok ionpár-koncentrációit, valamint a szabad töltéssel rendelkező ionok mennyiségét (5. táblázat). A táblázat adatai szerint, mint ez előre is várható volt, a kétvegyértékű ionok ionpárképzése jól számítható volt. Abszolút értékben a karbonátos tala-



4. ábra

Ca²⁺ ionkoncentráció értékek az egyes iterációs lépések során. a) Az eredeti eljárással divergens a számítás. b) Súlyozott átlagolással konvergens a számítás. c) Az 1. lépésben kapott negatív értéket egyszerű átlagolással a pozitív tartományba helyezzük. d) Súlyozott átlagolással kapott pontok.

Szikes talajok telítési

(1) Talajtípus, szelvénytípus, szintmélység, cm	Ca ²⁺	CaCO ₃ ⁰	CaHCO ₃ ⁺	CaSO ₄ ⁰	Mg ²⁺	MgCO ₃ ⁰	MgHCO ₃ ⁺	MgSO ₄ ⁰
	(mol/l) × 10 ⁵							

A) Karbonát-hidrokarbonátos szolóncsák

1. sz. szelvény								
0 – 3	11	7	2,0	4,0	13	15	2,0	5,0
3 – 10	11	17	3,0	1,0	7	19	1,0	1,0
10 – 20	13	18	2,0	2,0	12	28	2,0	2,0
20 – 30	5	6	0,5	0,4	2	4	0,2	0,2
30 – 40	27	20	2,0	4,0	15	18	1,0	2,0
40 – 50	30	25	3,0	4,0	12	16	1,0	1,0
2. sz. szelvény								
3 – 10	19	27	5,0	3,0	8	18	2,0	1,0
10 – 20	20	12	7,0	3,0	11	11	3,0	1,0
20 – 30	14	14	4,0	1,0	25	42	6,0	2,0
40 – 50	22	28	2,0	2,0	12	26	1,0	1,0
50 – 60	65	20	5,0	2,0	29	15	2,0	6,0

B) Szulfátos szolonyekek

7. sz. szelvény								
10 – 20	86	Ø	5,0	58,0	79	Ø	4,0	51,0
20 – 40	176	Ø	3,0	172,0	177	Ø	2,0	176,0
40 – 60	324	Ø	3,0	334,0	277	Ø	2,0	297,0
60 – 80	538	Ø	3,0	586,0	423	Ø	2,0	492,0
80 – 100	125	Ø	5,0	98,0	120	Ø	4,0	93,0
100 – 120	49	Ø	1,0	45,0	55	Ø	1,0	51,0
120 – 140	49	Ø	2,0	39,0	35	Ø	1,0	28,0
109. sz. szelvény								
0 – 10	93	Ø	5,0	13,0	95	Ø	4,0	12,0
20 – 40	74	Ø	4,0	17,0	124	Ø	5,0	27,0
40 – 60	63	Ø	2,0	25,0	257	Ø	6,0	100,0
60 – 80	77	Ø	2,0	29,0	279	Ø	7,0	100,0
80 – 100	52	Ø	1,0	15,0	196	Ø	4,0	54,0
100 – 120	47	Ø	2,0	15,0	139	Ø	5,0	41,0
120 – 140	57	Ø	4,0	9,0	96	Ø	5,0	13,0

A 2. sz. szelvény 0 – 3 cm és 30 – 40 cm szintjének adatai nem konvergáltak (valószínűleg

joknál a NaCO₃⁻, NaHCO₃⁰ és NaSO₄⁻ ionpárok koncentrációja volt a legnagyobb.

A szulfátos talajok közül a 7. sz. szelvényben a NaSO₄⁻, CaSO₄⁰ és MgSO₄⁰ ionpárok, a 109. sz. szelvény telítési kivonatában a MgSO₄⁰, NaSO₄⁻ és CaSO₄⁰ ionpárok koncentrációinak sorrendjét találtuk.

A szulfátos talajoknál a log NaSO₄⁻ ionpár-koncentráció – log ionerősség függvény közel lineárisan emelkedő (5. ábra). Ugyancsak közel lineárisak a karbonátos talajok telítési kivonataiban a log NaCO₃⁻ – log I, log NaHCO₃⁰ – log I, valamint a log NaSO₄⁻ – log I függvények (6. ábra). A kétvegyértékű kationok által képzett ionpár-koncentrációk és a kivonatok ionális koncentrációja között hasonló összefüggést kimutatni nem tudtunk.

Az oldat elektrolitszerkezetének megismerésével számítottuk a kivonatok összes ionerősségét, valamint az oldatban levő disszociált ionok mennyiségét az illető ion teljes koncentrációjának százalékában (6. táblázat).

táblázat

kivonatainak elektrolitszerkezete

Na ⁺	NaCO ₃	NaHCO ₃ ⁰	NaSO ₄ ⁻	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	(2) Ionerősség
(mmól/l) × 10 ³								
91,23	1,43	1,12	1,52	3,10	36,93	15,44	17,70	112,00
77,49	2,58	1,01	0,42	5,97	37,75	4,46	15,80	88,26
63,79	1,84	0,66	0,41	4,90	29,29	5,00	17,80	76,90
38,41	0,95	0,21	0,13	3,41	14,18	2,16	14,40	45,31
32,71	0,46	0,14	0,19	1,82	11,12	3,44	9,60	38,42
35,08	0,56	0,20	0,16	2,08	14,36	2,69	5,55	38,24
84,00	2,63	1,24	0,62	5,82	43,29	6,38	11,20	95,84
79,80	1,03	1,53	0,45	2,30	55,08	4,66	9,35	87,43
65,99	1,43	1,04	0,25	3,61	43,97	2,87	8,63	73,90
19,02	0,43	0,07	0,05	2,58	8,88	1,28	5,30	25,25
17,41	0,10	0,06	0,13	0,65	8,47	3,91	4,50	26,35
43,94	Ø	0,13	1,16	Ø	8,24	19,59	0,00	69,58
97,67	Ø	0,08	4,41	Ø	2,70	49,66	1,37	159,50
126,90	Ø	0,07	6,42	Ø	1,78	63,57	3,10	208,30
176,50	Ø	0,07	10,02	Ø	1,41	83,54	3,17	281,90
62,60	Ø	0,16	2,09	Ø	7,47	29,26	3,88	102,10
81,63	Ø	0,12	3,38	Ø	4,51	40,77	3,55	131,10
61,15	Ø	0,15	2,05	Ø	6,93	28,73	3,38	96,53
9,60	Ø	0,02	0,04	Ø	5,11	1,93	0,00	15,09
17,95	Ø	0,04	0,14	Ø	6,03	4,16	9,30	29,11
30,86	Ø	0,04	0,47	Ø	3,81	10,06	15,58	52,03
34,61	Ø	0,05	0,49	Ø	4,07	9,49	17,23	54,46
25,30	Ø	0,03	0,26	Ø	3,27	6,10	13,67	38,50
18,69	Ø	0,04	0,20	Ø	5,26	6,18	10,74	33,63
10,05	Ø	0,03	0,05	Ø	6,49	2,25	5,46	18,67

pontatlan Ca²⁺ és Mg²⁺ koncentráció mérések miatt).

Összehasonlítottuk az ionszelektív elektródákkal mért és számítással kapott Na⁺ ionaktivitások értékeit (7. táblázat). Számoltuk a karbonátos talajkivonatokban a CO₃²⁻ — HCO₃⁻ ionok aktivitásának arányát és az oldatok pH-értékét (8. táblázat). Számoltuk az oldat teljes Na⁺, Ca²⁺ és Mg²⁺ ionkoncentrációiból, ezek aktivitásaiból, valamint az ionasszociáció lehetőségét figyelembe vevő kation koncentrációkból és aktivitásokból a nátrium adszorpciós arány (SAR) és kicserélhető nátrium százalék (ESP) értékeket [8] (9. táblázat).

Az adatok értékelése és következtetések

Mind a modell oldatokkal, mind a telítési talajkivonatok adataiból végzett számítások azt mutatják, hogy az iterációs számítás általunk kidolgozott módosítása megfelelő, s a matrix hatást figyelembe vevő súlyozott

6. táblázat

Disszociált ionok koncentrációja az adott ion analitikai koncentrációjának százalékában szikes talajok telítési kivonataiban

(1) Talajtípus, szelvényszám, színtmélység, cm	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
A) Karbonát-hidrokarbonátos szoloncsákok							
1. sz. szelvény							
0 — 3	44,33	36,47	95,73	65,29	96,94	90,56	100,00
3 — 10	35,08	25,54	95,08	67,07	97,29	91,04	100,00
10 — 20	37,37	27,70	95,63	67,99	97,65	91,79	100,00
20 — 30	40,77	30,47	96,76	76,52	98,50	94,03	100,00
30 — 40	50,51	40,92	97,65	68,60	98,43	93,08	100,00
40 — 50	48,13	38,31	97,45	68,22	98,34	92,75	100,00
2. sz. szelvény							
0 — 3	nem konvergál						
3 — 10	35,56	26,26	94,92	65,39	97,07	90,53	100,00
10 — 20	48,92	41,21	96,38	64,76	97,14	90,47	100,00
20 — 30	42,04	32,65	96,05	64,45	97,49	91,08	100,00
30 — 40	nem konvergál						
40 — 50	41,23	31,01	97,54	72,77	99,72	94,68	100,00
50 — 60	62,09	56,04	98,37	58,84	98,52	92,06	100,00
B) Szulfátos szolonyecsek							
7. sz. szelvény							
10 — 20	58,25	59,19	97,46	Ø	97,67	90,27	—
20 — 40	50,35	49,87	95,60	Ø	95,56	86,29	100,00
40 — 60	49,02	48,04	95,14	Ø	94,11	83,31	100,00
60 — 80	47,72	46,14	94,59	Ø	92,15	80,07	100,00
80 — 100	54,86	55,20	96,90	Ø	96,93	88,59	100,00
100 — 120	51,40	51,28	96,32	Ø	97,23	91,12	100,00
120 — 140	54,49	54,91	96,90	Ø	97,74	92,01	100,00
109. sz. szelvény							
0 — 10	84,12	85,61	99,38	Ø	97,97	86,93	—
20 — 40	78,45	79,91	99,04	Ø	97,88	88,16	100,00
40 — 60	69,96	71,04	98,45	Ø	97,02	85,64	100,00
60 — 80	71,53	72,55	98,54	Ø	96,72	84,54	100,00
80 — 100	76,25	77,44	98,91	Ø	97,47	86,85	100,00
100 — 120	73,87	75,32	98,78	Ø	98,03	89,23	100,00
120 — 140	82,73	84,30	99,29	Ø	98,36	89,62	100,00

átlagolással végzett iterációs módszer tetszőleges összetételű és koncentrációjú oldatokra alkalmazható.

Nátriumkarbonát-nátriumhidrokarbonát modell oldatokkal végzett vizsgálataink azt mutatták, hogy az oldat összes ionkoncentrációjától függően a nátriumkarbonát és nátriumhidrokarbonát Na⁺ ionja 2–20%-ban képez ionpárt. Ezen belül a CO₃²⁻ ionok természetesen hajlamosabbak ionpár képzésére, mint a HCO₃⁻ ionok. Ennek megfelelően a legtöményebb 0,54 mól/l ionerősségű oldatban is a HCO₃⁻ ionoknak csupán mintegy 10 %-a volt NaHCO₃⁰ ionpár formában, ezzel szemben a karbonát ionoknak kb. 50 %-a képzett NaCO₃⁻ ionpárt (2. és 3. táblázat). Az ionpárképződést figyelembe véve a számítással kapott és ionszelektív elektródával mért nátrium ionaktivitások egymással jól egyeztek. Az oldat iteráció utáni kisebb ionerőssé-

7. táblázat

Szulfátos szolonyeczek telítési kivonatainak mért és számítással kapott Na^+ aktivitás értékei

(1) Szelvényszám, szintmélység, cm	(2) Na ⁺ mért	(3) Na ⁺ számított	(1) Szelvényszám, szintmélység, cm	(2) Na ⁺ mért	(3) Na ⁺ számított
(mól/l) × 10 ³			(mól/l) × 10 ³		
7. sz. szelvény			109. sz. szelvény		
10 – 20	43,40	35,30	0 – 10	6,28	8,50
20 – 40	72,50	72,78	20 – 40	15,56	15,31
40 – 60	87,88	92,23	40 – 60	22,70	25,29
60 – 80	119,51	124,60	60 – 80	28,00	28,26
80 – 100	49,14	48,74	80 – 100	18,68	21,18
100 – 120	64,41	62,22	100 – 120	13,52	15,79
120 – 140	43,87	47,84	120 – 140	9,14	8,80

gére a DEBYE-HÜCKEL egyenlettel számított individuális ionaktivitási koeficiensek természetesen nagyobbak voltak, mint az oldatokban mért ionaktivitások és koncentrációk hányadosaként számított aktivitási koeficiensek értékei. Az ionpárpépződést figyelembe véve tehát az oldat ionerőssége és az ionok aktivitása csökken, aktivitási koeficiense nő, az ionasszociációt figyelmen kívül hagyó értékekhez viszonyítva.

A karbonát és hidrokarbonát ionok aktivitásából, valamint az oldat pH-értékéből számítottuk a szénsav második disszociáció állandójának érté-

8. táblázat

Karbonátos szolonszák és szolonszák-szolonyec talajok telítési kivonatainak mért és számított pH értékei és karbonát-hidrokarbonát aktivitási arányai

(1) Szelvényszám, szintmélység, cm	pH				(CO ₃ ²⁻)/(HCO ₃ ⁻)	
	(2) Mért	(3) Számított a			(2) Mért	(3) Számított
		6	7	8		
egyenletekből						
1. sz. szelvény						
0 – 3	9,35	9,18	9,09	9,69	0,056	0,038
3 – 10	10,15	9,44	9,34	9,89	0,109	0,077
10 – 20	9,70	9,45	9,36	9,87	0,117	0,084
20 – 30	9,90	9,55	9,49	9,89	0,173	0,136
30 – 40	9,55	9,43	9,32	9,78	0,135	0,096
40 – 50	9,75	9,38	9,27	9,81	0,120	0,085
2. sz. szelvény						
3 – 10	10,10	9,38	9,27	9,87	0,092	0,064
10 – 20	10,40	8,88	8,76	9,68	0,033	0,020
20 – 30	10,40	9,17	9,05	9,81	0,061	0,042
40 – 50	9,75	9,66	9,57	9,91	0,249	0,185
50 – 60	9,40	9,16	8,99	9,60	0,079	0,048
pH átlag	9,86	9,34	9,23	9,80		

9. táblázat

Szikes talajok telítési kivonatainak nátrium adszorbeíós aránya és a kicserélhető nátrium százalék értékei az ionkoncentrációk és ionaktivitások eredeti és iterált értékeiből számítva

(1) Talajtípus, szelvényszám, szintmélység, cm	(2) Nátrium adszorbeíós arány				(3) Kicserélhető nátrium százalék			
	(4) Ionkoncentrációból		(5) Ionaktivitásból		(4) Ionkoncentrációból		(5) Ionaktivitásból	
	Eredeti	Iterált	Eredeti	Iterált	Eredeti	Iterált	Eredeti	Iterált

A) Karbonát-hidrokarbonátos szoloncsákók

1. sz. szelvény								
0 — 3	123,54	186,22	148,70	221,96	64,41	73,22	68,56	76,53
3 — 10	105,66	182,65	124,51	215,14	60,72	72,84	64,59	75,97
10 — 20	74,57	125,10	87,63	146,24	52,10	64,70	56,14	68,20
20 — 30	94,90	150,66	115,61	183,48	58,11	68,84	62,86	72,93
30 — 40	35,41	50,47	41,11	58,37	33,76	42,26	37,25	45,90
40 — 50	37,64	54,79	43,69	64,09	35,17	44,30	38,72	48,26
2. sz. szelvény								
3 — 10	97,44	163,18	117,36	197,49	58,76	70,54	63,21	74,36
10 — 20	101,16	143,33	120,18	167,60	59,67	67,76	63,77	71,09
20 — 30	66,26	107,05	77,63	123,93	49,10	61,03	53,10	64,48
40 — 50	20,28	33,44	23,09	37,53	22,27	32,46	24,70	35,11
50 — 60	14,10	17,91	16,08	20,33	16,35	20,10	18,33	22,32

B) Szulfátos szolonyecsek

7. sz. szelvény								
10 — 20	26,90	34,26	31,81	40,23	27,75	33,01	31,35	36,74
20 — 40	38,48	52,03	46,99	63,11	35,69	43,02	40,50	47,87
40 — 60	37,94	51,79	46,88	63,64	35,36	42,90	40,44	48,08
60 — 80	41,29	56,95	51,60	57,47	37,36	45,28	42,81	45,51
80 — 100	30,61	39,95	36,71	48,02	30,50	36,58	34,59	41,03
100 — 120	59,56	80,04	71,45	97,17	46,41	53,88	51,01	58,69
120 — 140	50,77	66,52	60,69	79,73	42,40	49,20	46,88	53,78
109. sz. szelvény								
0 — 10	6,48	6,99	7,20	7,73	7,67	8,30	8,56	9,20
20 — 40	11,48	12,74	13,05	14,40	13,53	14,92	15,24	16,66
40 — 60	14,75	17,26	17,05	19,87	17,01	19,49	19,28	21,90
60 — 80	15,83	18,39	18,31	21,12	18,10	20,51	20,48	23,02
80 — 100	14,30	16,10	16,37	18,30	16,55	18,36	18,62	20,46
100 — 120	12,01	13,70	13,68	15,48	14,13	15,93	15,90	17,75
120 — 140	7,49	8,14	8,38	9,03	8,92	9,70	9,99	10,76

két. A különböző ionerősségű oldatok adataiból számított értékek nagyságrendileg megegyeztek, ha a számításoknál a karbonát és hidrokarbonát ionok aktivitásának iterált értékeit vettük alapul. Számszerű értékeikben a „disszociációs állandók” eltértek és a disszociációs állandó koncentrációtól függő jellege megmaradt. Feltételezve azt, hogy a disszociációs állandónak az oldat koncentrációjától való változása az ionpároképződésen túlmenő, de az ionok aktivitását befolyásoló elektrosztatikai hatásoktól függ, összefüggést kerestünk a $\log K_d$ és \sqrt{I} között. Az oldat ionerősségeinek iterált értékeivel számolva a következő lineáris összefüggést kaptuk

$$\log K_d = -10,1316 - 1,1085 \sqrt{I} \quad (4)$$

Ha $I \ll 1$, azaz az oldat hígítása közel végtelen, a K_d értéke $7,39 \times 10^{-11}$, ami közel megegyezik az irodalmi értékkel. Feltehető, hogy a disszociációs állandó iteráció utáni koncentrációtól való függése az ionok individuális aktivitási koefficienseinek a DEBYE-HÜCKEL egyenlet alapján végzett számításai-kor tett egyszerűsítésekből ered.

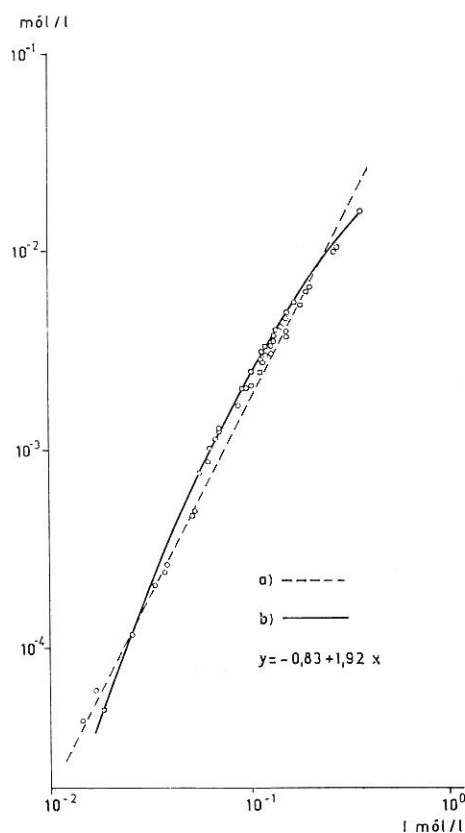
További felhasználásra számítottuk a szénsav disszociáció állandójának és aktivitásának koncentráció függvényét.

$$\lg K_{d_1} K_{d_2} (H_2CO_3) = -2pH + \lg (CO_3^{2-}) = -22,9458 + 1,821 \sqrt{I} \quad \text{ahol}$$

K_{d_1} és K_{d_2} = a szénsav első és második disszociációs állandója

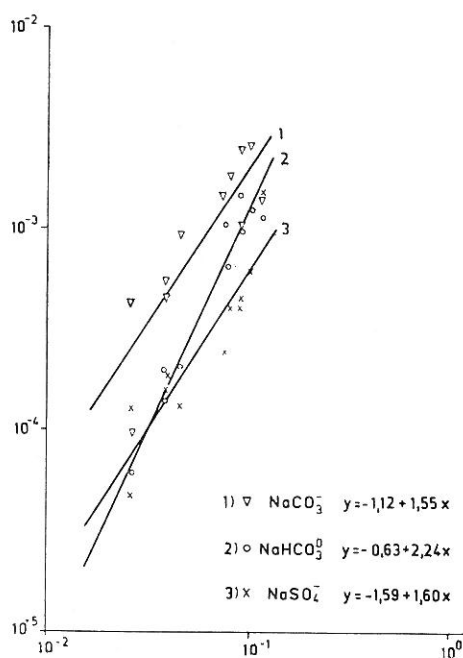
(H_2CO_3) és (CO_3^{2-}) = a szénsav és a karbonát ion aktivitása az oldatban mól/l

A telítési talajkivonatok közül a karbonátos szoloncsákok és karbonátos szoloncsák-szolonyekek telítési kivonataiban a karbonát-hidrokarbonát anionok fordulnak elő legnagyobb mennyiségben. Ennek megfelelően a kivonatok pH-értéke 9,35 – 10,4 között változik. A kationok közül az anion összetételnek és a pH ér-



5. ábra

A $NaSO_4$ ionpárkoncentráció függése az oldat ionerősségétől szulfátos szolonyekek telítési kivonataiban. a) Regressziós egyenes. b) Iterációval számított.



6. ábra

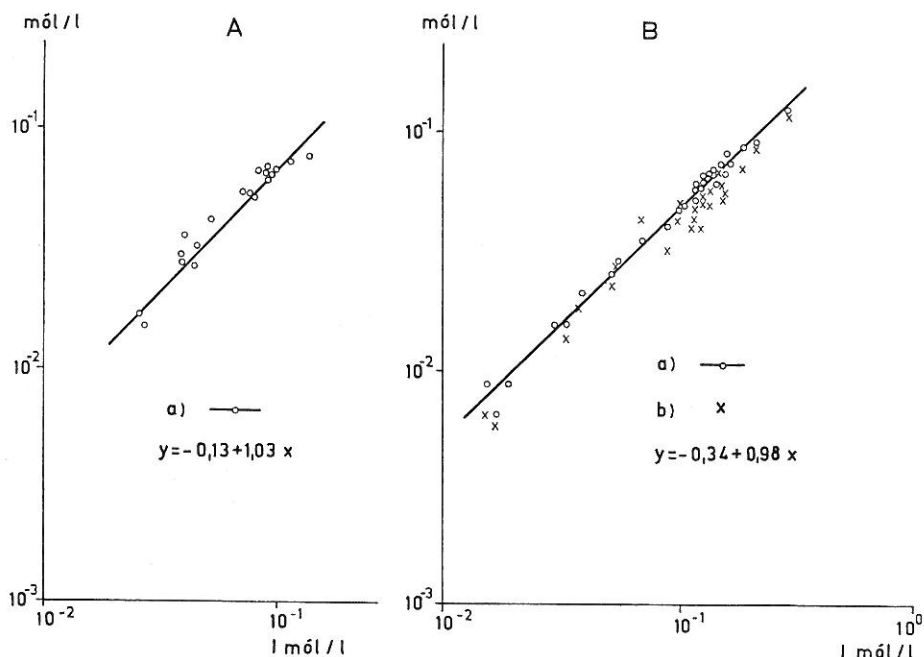
A $NaCO_3$, $NaHCO_3$ és $NaSO_4$ ionpárkoncentrációk függése az oldat ionerősségétől karbonát-hidrokarbonátos szoloncsákok telítési kivonataiban.

téknak megfelelően a Na^+ ionok dominálnak, a Ca^{2+} és Mg^{2+} ionok koncentrációja csekély.

Az oldat elektrolitszerkezetét tekintve a karbonát ionoknak 27 – 41 %-a képez ionpárt, a szulfát ionoknak 5 – 8 %-a, a hidrokarbonát ionoknak 1 – 2 %-a fordul elő ionpár formájában. A klorid ionok ionasszociátumot nem képeznek. A magnézium ionoknak 50 – 75 %-a, a kalcium ionoknak 50 – 65 %-a, a nátrium ionoknak mintegy 5 – 6 %-a lehet ionasszociátum formájában.

A szolonyec talajok esetében a telítési kivonatokban az anionok közül a szulfát ionok fordulnak elő legnagyobb mennyiségben, a klorid és hidrokarbonát ionok aránya alárendelt. A kationok közül a nátrium ion koncentrációja a legnagyobb és széles skálán változik (7. ábra). A Ca^{2+} és Mg^{2+} ionok mennyisége jóval kisebb, s csak egyes szintekben nő meg jelentékenyen. A szulfát ionoknak 6 – 10 %-a képez ionpárt. A koncentráció arányoknak megfelelően abszolút értékben a NaSO_4^- ion koncentrációja a legnagyobb, majd ezután következik a CaSO_4^0 és MgSO_4^0 ionasszociátumok koncentrációinak értéke.

Az ionpárképzésre való hajlamot a relatív értékek jobban tükrözik. Így a Mg^{2+} ionoknak 15 – 50 %-a, a Ca^{2+} ionoknak 15 – 50 %-a, a Na^+ ionoknak 1 – 5 %-a képez ionasszociátumot. Ennek megfelelően az ionpárképzés figyelembe vételével számított és mért ionkoncentrációk aránya eltérő lesz, az ionok sajátosságaitól és az oldat összes koncentrációjától függő értéket ad (8. ábra).



7. ábra

Na^+ ionaktivitások az ionerősség függvényében telítési kivonatokban. A) Karbonát-hidrokarbonátos szolonycsák. B) Szulfátos szolonyec. a) Számított a_{Na^+} ; b) Mért a_{Na^+} .

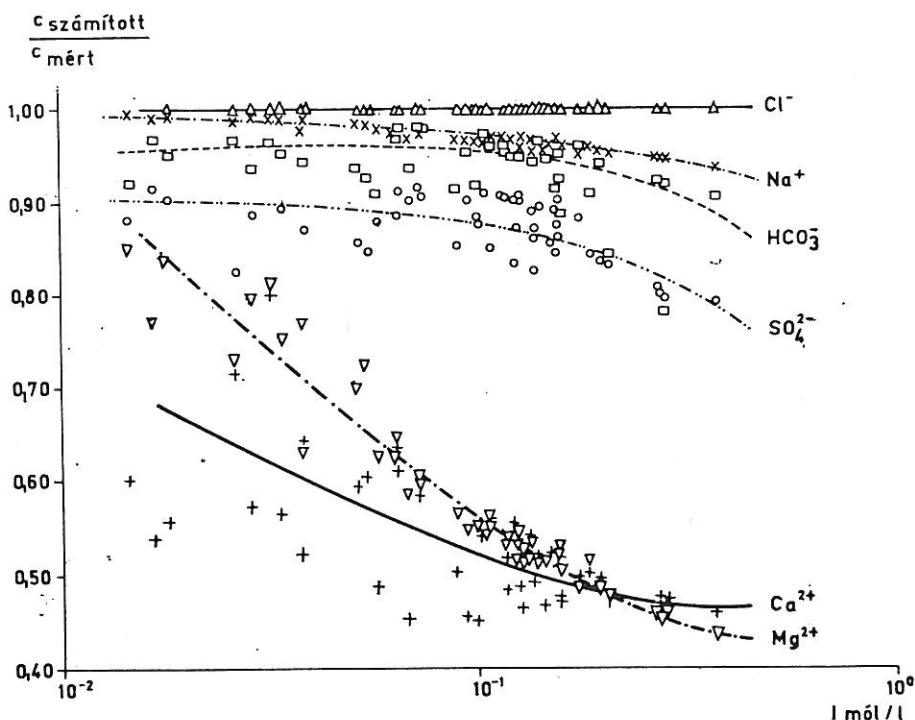
A szabad töltéssel rendelkező ionok koncentrációjának kisebb értéke s ezen belül az egy- és kétvegyértékű ionok eltérő viselkedése kihat a vízben rosszul oldódó sók oldódására, karbonátos oldatok esetén a $(\text{CO}_3^{2-}) : (\text{HCO}_3^-)$ ionaktivitások arányára, s ezen keresztül az oldat pH-értékének alakulására. Az egy és kétvegyértékű szabad töltéssel rendelkező kationok arányának eltolódása pedig a kationkicserélődési egyensúlyt tolja el.

Az ionpároképződésnek a vízben rosszul oldódó sók oldhatóságára gyakorolt hatása kettős:

- az oldat kisebb ionális koncentrációja növeli az ionok aktivitási koefficienseit s ezzel csökkenti az illető só oldódását.
- az ionpároképződés, az oldatban levő szabad ionok aktivitásának csökkenése növeli a vízben nehezen oldódó sók telítési koncentrációját.

A két hatás közül az utóbbi az erősebb, s ezért van az, hogy — főleg töményebb oldatokban — a ténylegesen mért ionkoncentráció nagyobb, mint az oldhatósági szorzatok alapján számított érték. A karbonátos szoloncsák és szoloncsák-szolonyc talajok mintáiból készített telítési kivonatok adataiból négyféle módszerrel számítottuk a kalciumkarbonát oldhatósági szorzatát:

a) a kalcium és karbonát ionok mért koncentrációiból és a DEBYE-HÜCKEL egyenlettel számolt ionaktivitási koefficiensekből;



8. ábra

Számított és mért ionkoncentrációk viszonyának függése az ionerősségtől szulfátos szolonycok telítési kivonataiban.

b) a kalcium és karbonát ionok iterációval számolt és az ionpárképződés lehetőségét figyelembe vevő ionaktivitásaiból;

c) az ionpárképződést figyelembevevő ionkoncentrációkból és a sók közepes aktivitási koefficienséből a „mean salt method”-dal [9] számított individuális ionaktivitási koefficiensekkel;

d) a kalcium ion aktivitásának iterációval számolt és az ionpárképződés lehetőségét figyelembe vevő aktivitásából, valamint a szénsav disszociáció állandójának koncentráció függvényével számított karbonát ionaktivitás értékéből.

Mind a négy módszer esetében a számított oldhatósági szorzatok értékei azonos számítási módszeren belül jelentősen szórtak. Az átlagértékek a számítási módszerek előző sorrendjében a következők voltak:

- a) $3,66 \times 10^{-7}$
- b) $1,153 \times 10^{-7}$
- c) $6,41 \times 10^{-8}$
- d) $1,35 \times 10^{-8}$

Az átlagértékek szerint az ionpárképződést figyelmen kívül hagyva a kalciumkarbonát oldhatósági szorzata közel negyvenszerese az elméleti értéknek. Az ionpárképződést figyelembe véve az oldhatósági szorzat az előbbinek közel egyharmadára csökken. A „c” módszernél, ahol az aktivitási koefficienseken keresztül az oldat összetételét és az ionok individuális sajátságait jobban figyelembe vettük, az átlagérték megközelítette az oldhatósági szorzat elméleti értékét. Végül abban az esetben, ahol a karbonát ionok aktivitását az oldat pH-értékéből számítottuk, és figyelembe vettük a szénsav disszociáció állandójának koncentrációfüggését, a kalciumkarbonát oldhatósági szorzatának átlagértéke még közelebb volt az elméleti értékhez.

A karbonát és hidrokarbonát ionok aktivitását és ezek arányát befolyásolja a szabad töltéssel rendelkező ionok koncentrációja, az ionok aktivitási koefficiensei, valamint a szénsav disszociáció állandójának koncentrációtól való függése. Az ionpárképződés mindezen tényezők számszerű értékét megváltoztatja.

A karbonát ionok két vegyértékűek lévén, ionpárképződésre hajlamosabbak, mint az egy vegyértékű HCO_3^- ionok. Ionpárképződést feltételezve ezért az oldat szabad töltéssel bíró karbonát ionjainak aktivitása nagyobb mértékben csökken, mint a hidrokarbonát ionoké.

Az oldat ionális koncentrációjának csökkenése hat az ionok aktivitási koefficienseinek értékére. Az ionális koncentráció csökkenése növeli az aktivitási koefficiens értékét, s ez a növekedés karbonát ion esetében nagyobb, mint hidrokarbonát ion esetében.

Az oldat összes ionkoncentrációjának csökkenésével nő a szénsav disszociáció állandójának értéke, s ezzel együtt a karbonát ionok aktivitása relatíven nő. Mindezen felsorolt hatások közül az ionpárképződés és az ezt meghatározó asszociációs állandó értéke a meghatározó, s az iterációs számítás után kapott karbonát és hidrokarbonát ionok aktivitás aránya kisebb, mint a mért koncentrációk alapján megadott érték (8. táblázat).

A karbonát és hidrokarbonát ionok aktivitás arányának csökkenése ha kis mértékben is, de csökkenti az oldat pH értékét. A karbonátos szoloncsák

és szolonsák-szolonyec talajok mintáinak telítési kivonataiban a karbonát-hidrokarbonát modell oldatokra kapott alábbi összefüggésekből számoltuk az oldatok pH-értékét

$$\text{pH} = 10,093 + 1,004 \sqrt{I} + \lg \frac{(\text{CO}_3^{2-})}{(\text{HCO}_3^-)} \quad (6)$$

$$\text{pH} = 10,1316 + 1,1085 \sqrt{I} + \lg \frac{(\text{CO}_3^{2-})}{(\text{HCO}_3^-)} \quad (7)$$

$$\text{pH} = 11,4799 + 0,9105 \sqrt{I} + \lg \frac{(\text{CO}_3^{2-})}{2} \quad (8)$$

A fenti összefüggések közül a 6. sz. egyenletnél az oldat ionerősségének és az ionok aktivitásának számításánál a mért koncentrációkat vettük figyelembe. A 7. sz. egyenletnél figyelembe vettük az ionpároképződés lehetőségét és a korrigált ionaktivitásokkal számoltunk (8. táblázat).

A számított pH értékek átlaga a legkisebb ott volt, ahol az ionpároképződést és a szénsav második disszociáció állandójának koncentráció függését figyelembe vettük. Ez tért el egyébként leginkább a mért pH értékek átlagától is. Valamivel nagyobb pH értékeket kaptunk akkor, ha a karbonát és hidrokarbonát ionok analitikailag mért értékeivel számoltunk, és figyelmen kívül hagytuk az ionpároképződés lehetőségét. Az így kapott átlagérték közelebb volt kissé a mért pH értékek átlagához, de a számított értékek itt is minden esetben kissé savasabbnak mutatták az oldatot, mint az a mért pH értékek szerint volt. A számított és mért pH értékek között a legjobb egyezést akkor kaptuk, ha az oldat pH értékét az 5. sz. egyenlet alapján a karbonát ion iterációval számított aktivitásából, a szénsav koncentráció és disszociációs állandók koncentráció függését figyelembe véve számoltuk. Ebben az esetben a számított és mért pH értékek átlag eltérése 0,06 pH, az eltérések szélső értékei $-0,34 - +0,72$ pH, a mért és számított értékek között az eltérés nem egy irányú.

Az ionpároképződés tehát, az oldat pH értékét befolyásolja. Ez a hatás a pH értéket meghatározó egyéb tényezők mellett (szénsav koncentráció, karbonát-hidrokarbonát vegyületek hidrolízise) nem jelentős, s az általuk kialakított pH-értéket csupán kis mértékben módosítja.

Ez a megállapítás nem általános érvényű, és csak azokra az oldatokra igaz, ahol az oldat tulajdonságait a karbonát-hidrokarbonát ionok túlsúlya határozza meg, és a kationok közül az oldatban a nátrium ionoké a vezető szerep. Az általunk vizsgált kivonatok közül a karbonátos szolonsák és szolonsák-szolonyec talajok mintáinak telítési kivonatai képviselték ezt a típust.

A szolonyec talajok telítési kivonataiban az anionok közül a szulfátok domináltak, a kivonatok pH értéke közel semleges volt.

A karbonátos és szulfátos jelleget reprezentáló vizsgált talajkivonatok közös jellemzője, hogy ionális koncentrációik növekedésével közel arányosan nőtt a nátrium ionok koncentrációja. Ez a jelenség hazai szikes talajaink nagy részére jellemző [5, 6, 23, 24], s alapvetően geokémiai okokkal magyarázható. Az a tény, hogy az egy vegyértékű nátrium ion ionpárokép-

zésre kevésbé hajlamos, mint a két vegyértékű kalcium és magnézium ionok, a talaj oldatában a nátrium ionok meghatározó jellegét erősíti meg. Az iterációs módszerrel számított szabad töltéssel bíró nátrium ionok aktivitásának logaritmususa az oldat ionerősségének logaritmusával lineárisan változik, s a korrelációs együttható 0,998. A kationok ionpárképzési hajlamában való eltérés mind szulfátos, mind karbonátos talajok oldatában az egy és két vegyértékű kationok aktivitásának arányát az egy vegyértékűek javára tolja el. Ez az arányeltolódás annál jelentősebb, minél nagyobb az oldat koncentrációja. Jól látható ez az általunk vizsgált két szolonyec talaj telítési kivonatainak adataiból. A mért ionkoncentrációkból kapott és az iteráció után a szabad töltéssel bíró ionok aktivitásából számított nátrium adszorpciós arány annál jobban eltér, minél nagyobb az oldat ionerőssége (9. táblázat). A nátrium adszorpciós arány növekedése az oldat koncentrációjának növekedésével és az ionpárképződés erősödésével a kation kicserélődési egyensúlyt a nátrium ionok javára tolja el. Ilyen feltételek mellett viszonylag híg szulfátos talaj oldat is relatíven nagy nátrium telítettséget tart fenn a talajban, előidézve, vagy fenntartva a szolonyeczek képződésének feltételeit.

Összefoglalás

1. Nátriumkarbonát-hidrokarbonát modell oldatokon, valamint négy különböző szikes talaj telítési kivonatain vizsgáltuk az ionpárképződési modell alkalmazhatóságát és az ionpár koncentrációk számításának módszerét.

2. Az ionpár-koncentráció számítására használt iterációs módszert úgy módosítottuk a negatív koncentráció kiküszöbölésére, hogy minden lépés után számoltuk az ionkoncentrációk súlyozott átlagát. A koncentrációk függvényénél a középtől való eltérés mértékének kifejezésére az ionpár-koncentráció összeg és eredeti ionkoncentráció hányadosa által meghatározott hibafüggvényt vezettük be.

3. A modell oldatok és telítési kivonatok adataiból végzett számítások azt mutatják, hogy az irodalomból ismert módszer fenti módosítása megfelelő és az oldat összetételének matrix hatását figyelembe vevő súlyozott átlagolással végzett iterációs módszer tesztelges összetételű és koncentrációjú oldatokra alkalmazható.

4. A számítások szerint — megegyezően az irodalmi adatokkal — az ionpárképződés mértéke függött az ionok koncentrációjától, töltésétől és méretétől. A kationok közül a Mg^{2+} ionok 15–75%-a, a Ca^{2+} ionok 15–65%-a, a nátrium ionok 1–6%-a képezett ionpárt.

5. Az ionpárképződési modell alkalmazásának realitását valószínűsíti az, hogy az ionszelektív elektródával mért és az ionpárképződés figyelembe vételével a lángfotometriásan meghatározott koncentrációkból számolt nátrium ionaktivitások mind a modell oldatok, mind a telítési talajkivonatok esetében jól megegyeztek.

6. A telítési talajkivonatokban az oldat összes ionális koncentrációjának növekedésével a nátrium ionok aktivitása arányosan nőtt. Az oldat ionális koncentrációjának és a szabad töltéssel rendelkező nátrium ionok aktivitása közötti lineáris logaritmikus összefüggés mind a karbonátos mind a szulfátos telítési talajkivonatoknál fennállt.

7. A kationok eltérő ionpárhépzési hajlama a talaj oldatának nátrium adszorpciós arányát növeli. A nátrium adszorbeió arány pozitív irányú változása az oldat ionerősségének növekedésével nő, és az ionpárhépződés növekedésével a kationkicszerelődés egyensúlyát a nátrium ionok javára tolja el.

8. Karbonátos oldatokban az ionpárhépződési modell alkalmazása nem küszöböli ki a szénsav disszociáció állandójának koncentrációfüggését.

Ilyen feltételek mellett az oldat pH értékét és a kalciumkarbonát oldhatóságát az ionpárhépződés mellett az oldat széndioxid koncentrációja és a szénsav disszociáció állandójának koncentrációfüggése befolyásolják.

Irodalom

- [1] ADAMS, F.: Ionic concentrations and activities in soil solutions. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **35**. 420—426. 1971.
- [2] BABCOCK, K. L. & MARION, G. M.: Effect of ion pair formation on the solubility product. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **36**. 689—691. 1972.
- [3] BENNETT, A. C. & ADAMS, F.: Solubility and solubility product of gypsum in soil solutions and other aqueous solutions. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **36**. 288—291. 1972.
- [4] BENNETT, A. C. & ADAMS, F.: Solubility and solubility product of dicalcium phosphate dihydrate in aqueous solutions and soil solutions. *Soil Sci. Soc. Amer. Jour.* **40**. 39—42. 1976.
- [5] DARAB, K.: Talajgenetikai elvek alkalmazása az Alföld öntözésénél. *Genetikus Talajterképek Ser. 1. No. 4.* OMMI Budapest. 1962.
- [6] DARAB, K. & SZABOLCS, I.: Types of secondary alkalization of soils. *Trans. 7th Internat. Congr. Soil Sci. Madison.* **1**. 535—542. 1960.
- [7] DAVIES, C. W.: *Ion Association.* Butterworths. London. 1962.
- [8] Diagnoses and improvement of saline and alkali soils. U. S. Dept. Agric. Washington Handb. 60. 1954.
- [9] GARRELS, R. M. & CHRIST, C. L.: *Solutions, Minerals, and Equilibria.* Harper & Row. New York. 1965.
- [10] HEALD, W. R., FUERE, M. H. & DE WIT, T.: Ion adsorption on charged surface. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **28**. 622—627. 1964.
- [11] International source book on irrigation and drainage of arid land in relation to soil salinity and alkalinity. FAO-Unesco. Paris. 1967.
- [12] KOVDA, V. A.: O proizvodstvenie i rezsím zasolennüh pocsv. *Izd. AN. SzSzsR.* Moszkva. 1946.
- [13] KOVDA, V. A.: Alkaline Soda-Saline Soils. *Agrokémia és Talajtan.* **14**. Suppl. 15—82. 1965.
- [14] KOMAROVA, N. A. & KRJUKOV, P. A.: Opređenje aktivnoszti ionov natrija v diszpersznüh szisztemah. *Kolloidn. Zs.* **21**. 189—194. 1959.
- [15] MEITES, L., PODE, J. S. F. & THOMAS, H. C.: Are solubilities and solubility products related? *J. Chem. Educ.* **43**. 667—672. 1966.
- [16] MINKIN, M. B., JENDOVICKIJ, A. P. & LEVCSENKO, V. M.: Asszociacija ionov v pocsvennüh pasztvorah. *Pocsvođenje (2.)* 49—58. 1977.
- [17] NAKAYAMA, F. S.: Calcium activity, complex and ionpair in saturated CaCO_3 solutions. *Soil Sci.* **106**. 429—434. 1968.
- [18] NAKAYAMA, F. S.: Problems associated with the determination and application of the solubility product constant. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **35**. 436—442. 1971.
- [19] NAKAYAMA, F. S.: Calcium complexing and enhanced solubility of gypsum in concentrated sodiumsalt solutions. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **35**. 881—884. 1971.
- [20] NAKAYAMA, F. S. & RASNICK, B. A.: Calcium electrode method for measuring dissociation and solubility of $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. *Anal. Chem.* **39**. 1022—1023. 1967.
- [21] OSTER, J. D. & MCNEAL, B. L.: Computation of soil solution composition variation with water content for desaturated soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **35**. 436—441. 1971.

- [22] RAO, T. W., PAGE, A. L. & COLEMAN, N. T.: The influence of ionic strength and ion-pair formation between alkaline earth metals and sulfate on Na-divalent cation-exchange equilibria. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **32**. 639–643. 1968.
- [23] SZABOLCS, I.: Salt affected soils in Hungary. *Agrokémia és Talajtan.* **14**. Suppl. 275–290. 1965.
- [24] SZABOLCS, I.: The influence of sodium carbonate on soil forming processes and on soil properties. *Agrokémia és Talajtan.* **18**. Suppl. 37–68. 1969.
- [25] TANJI, K. K.: Predicting specific conductance from electrolytic properties and ion association in some aqueous solutions. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **33**. 887–890. 1969.
- [26] TANJI, K. K.: Solubility of gypsum in aqueous electrolytes as affected by ion association and ionic strengths up to 0,15 M and at 25 °C. *Environm. Sci. Technol.* **3**. 656–661. 1969.

Érkezett: 1977. július 28.

Studies on the Ionic "Structure" of Sodium-Carbonate Containing Solutions and Soil Saturation Extracts

K. DARAB, J. CSILLAG and I. PINTÉR

Research Institute for Soil Science and Agricultural Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences
and the Computer Center of the Clothing-Factory "Május 1.", Budapest

Summary

The total ionic concentration of the soil solutions varies in a wide range. In non-saline soils it is relatively low and usually it does not surpass the 0,01 mol/l. In salt affected soils, depending on the chemistry and degree of salinization and/or alkalization, the salt concentration of the soil liquid phase can be as high as 0,1–5 mol/l, or even more.

In solutions with high concentrations of salts, a special "structure" of electrolyte is formed, due to the electrostatical interaction of ions. This interaction has an effect on the concentration of ions with free valences and, as a result of the formation of the "structure" of electrolytes, it influences several properties of the solutions, as: the equivalent conductivity of the electrolyte, the solubility of sparingly soluble salts, the degree of dissociation of the dissolved salts and the ratio of ion-activities in the solution.

The changes in the above mentioned properties of the soil solution manifest themselves in the formation and properties of salt affected soils.

The solutions of sodium-carbonate, — bicarbonate (Table 2.), the saturation extracts of carbonate-solonchak, carbonate solonchak-solonetz and sulphate containing solonetz soils (Table 4.) were analysed to evaluate the applicability of the ion-pair formation model to characterize the electrochemical behaviour of mixed salt solutions. The well-known method of iteration was applied to calculate the ion-pair concentrations in the sodium-carbonate, — bicarbonate solutions (Fig. 1.).

Applying the same programme for the computation of ion-pair concentrations in saturation extracts, we received negative ion concentrations as intermedier values in 50 percentage of the cases. The method of calculation was modified with the formation of weighted averages of ion concentrations after each iterative step.

The deviation of the function of concentration from the mean was corrected by the introduction of an error function, containing the ratio of the sum of ion-pair concentrations to the analytical concentration of the ion. Introducing the above described modifications into the programme, we have such a general way of calculation, which assures convergence in every ionic composition of the electrolyte (Fig. 4.). Computation carried out with the data of sodium-carbonate, — bicarbonate solutions and saturation extracts verified that the modified programme of iteration — the introduction of weighted averages of ion concentrations and the correction of the matrix effect of solution compounds with an error function — can be applied for solutions of any composition and concentration.

The degree of ion-pair formation — in accordance with other data published — depended on the valences, sizes and concentrations of the ions (Tables 3 and 5, Figs. 5 and

6). Among the cations 15–75% of the magnesium ions, 15–65% of the calcium ions and 1–6% of the sodium ions formed ion-pairs (Table 6, Figs. 3 and 8).

The applicability of the ion-pair formation model to characterize the electrolytes was proved by comparing the activities of sodium ions calculated after distracting the sum of ion-pair concentrations and measured with ion-selective electrode. The calculated and measured values of ion activities agree both in the case of sodium-carbonate, -bicarbonate solutions and saturation extracts (Tables 2, 3 and 7).

The activity of sodium ion increased parallel with the increase in the total ionic concentration in the saturation extracts of the investigated soil samples.

The linear-logarithmic function of the activity of sodium ions with free charges and the ionic concentration of the saturation extracts of carbonate-solonchak and sulphate-solonetz soils refers to the decisive role of mobile sodium in the formation of salt affected soils in the investigated area.

The decisive role of mobile sodium is strengthened by the different ability of cations to form ion-pairs. The different degree of ion-pair formation in cases of sodium, calcium and magnesium ions increase the SAR value in the soil solution (Table 9). The increase in the SAR value due to the ion-pair formation comes forward as the ionic concentration of the soil solution increases and it shifts the balance of exchangeable cations to the favour of sodium.

In solutions containing sodium-carbonate, the ion-pair formation model does not eliminate the dependence of the dissociation constants of carbonic acid on the ionic concentration of the solution. The function of the dissociation constants and ionic concentration of the solution has to be taken into account as one of the factors influencing the pH value of soil solution and the solubility of calcium-carbonate in alkaline soils (Table 8.).

Table 1. Dissociation constants of ion-pairs to be expected in the solution of salt affected soils. (1) Ion-pair.

Table 2. Chemical composition of Na-carbonate, -bicarbonate solutions. (1) Ratio of dilution. (2) Ionic strength. (3) Na^+ -activity. (4) γ_{Na^+} calculated from the measured activity and concentration of sodium ion. (5) γ_{Na^+} calculated by the Debye-Hückel equation.

Table 3. Ionic "structure" of Na-carbonate, Na-hydrocarbonate solutions. (Calculated values). (1) Dilution ratio. (2) Second dissociation constant of H_2CO_3 .

Table 4. Ion concentrations measured in saturation extracts of salt affected soils. (1) Soil type, No. of profile and depth of horizon, cm: A) Carbonate-hydrocarbonate containing solonchak soils, B) Sulfate containing solonetz soils, (2) Ionic strength.

Table 5. Ionic "structure" of saturation extracts of salt affected soils. For markings see Table 4. Note: the concentrations in the 0–3 cm and 30–40 cm layers of profile No. 2. did not converge (probably due to the uncertainty of the determination of Ca^{2+} — and Mg^{2+} -ion with low concentrations).

Table 6. Quantity of ions with free valences in the percentage of the total concentration of the given ion in the saturation extracts of salt affected soils. (1) See Table 4.

Table 7. Measured and calculated values of Na^+ -activities in saturation extracts of sulfate containing solonetz soils. (1) No. of profile and depth of the horizon, cm. (2) Measured. (3) Calculated.

Table 8. Measured and calculated pH values and carbonate-hydrocarbonate activity ratios in saturation extracts of calcareous solonchak and solonchak-solonetz soil. (1) No. of profile and depth of the horizon, cm. (2) Measured. (3) Calculated by equations 6., 7. and 8.

Table 9. Na-adsorption ratio and exchangeable sodium percentage values in saturation extracts of saline soils, calculated from the original and iterated values of ion concentration and ion activity. (1) Soil type, No. of profile and depth of horizon, cm. (2) Sodium-adsorption ratio. (3) Exchangeable sodium percentage. (4) Calculated from original and iterated values of the ion concentration. (5) Calculated from original and iterated values of the ion activity.

Fig. 1. Ca^{2+} -ion concentration after each step of the iteration. a) The calculation is convergent even with the original method. b) We have the same result after fewer steps of iteration by the formation of weighted average of ion concentration. Horizontal axis: Number of steps of iteration.

Fig. 2. Na^+ -ion activities and NaCO_3^- — NaHCO_3^0 ion-pair concentrations as functions of the ionic strength of the solutions containing Na_2CO_3 — NaHCO_3 after iteration. a) Measured activities of sodium.

Fig. 3. Dependence of calculated and measured ion concentration ratios on the ionic concentration of solutions containing Na_2CO_3 — NaHCO_3 . Vertical axis: $C_{\text{calculated}}/C_{\text{measured}}$.

Fig. 4. Ca^{2+} -ion concentration after each step of iteration. a) The calculation by the original method is divergent. b) The calculation is convergent by weighted averaging. c) The negative value received in 1. step is put into the positive area by simple averaging. d) Points received by weighted averaging.

Fig. 5. Dependence of NaSO_4^- ion-pair concentration on the ionic concentration of the solution in saturation extracts of sulphate containing solonetz soils. a) Regression line. b) Calculated by iteration.

Fig. 6. Function of NaCO_3^- , NaHCO_3^- and NaSO_4^- ion-pair concentrations on the ionic strength of the solution in the saturation extracts of carbonate-hydrocarbonate containing solonchak soils.

Fig. 7. Na^+ -ion activities as a function of the ionic concentration in saturation extracts. A) Carbonate-hydrocarbonate containing solonchak soil. B) Sulphate containing solonetz soil. a) Calculated a_{Na^+} ; b) Measured a_{Na^+} .

Fig. 8. Function of calculated and measured ionic concentration ratios on the ionic strength in saturation extracts of sulphate containing solonetz soils. Vertical axis: $C_{\text{calculated}}/C_{\text{measured}}$.

Untersuchung der Struktur von Elektrolyten in Modell-Lösungen und Bodenauszügen

K. DARAB, J. CSILLAG und I. PINTÉR

Forschungsinstitut für Bodenkunde und Agrikulturchemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften und Rechen-technische Abteilung der Bekleidungs-fabrik „Május 1“, Budapest

Zusammenfassung

Die Bodenlösung ist eine Elektrolytlösung, deren sämtliche Ionenkonzentrationen sich in weitem Bereich ändern. In nicht salzhaltigen Böden ist sie verhältnismässig niedrig, 0,01 Mol/l. Im Falle von Szikböden ist die Konzentration der Lösung vom Ausmass der Verszükung abhängig 0,1—5 Mol/l oder noch grösser. In Lösungen von solcher Konzentration formt die elektrostatische Wechselwirkung der Ionen in der Lösung eine eigenartige Struktur der Elektrolytlösung. Diese Wechselwirkung beeinflusst die Konzentration der über eine »freie« Ladung verfügenden Ionen in der Lösung, dadurch auch die elektrische Leitfähigkeit der Lösung, die Löslichkeit der schwerlöslichen Salze, sowie den Dissoziationsgrad der gelösten Salze. Die Struktur der Elektrolytlösung beeinflusst die Aktivitätsverhältnisse der in der Lösung befindlichen Ionen.

Mit Na-Karbonat — Na-Hydrokarbonat Modell-Lösungen (Tab. 2.) und aufgrund von Analysenangaben der Sättigungsauszüge von Na-karbonathaltigen Solontschak-, Na-karbonathaltigen Solontschak-Solonetz-, sowie von sulfathaltigen Solonetzböden haben wir untersucht, wie das Modell der »Ionenpaarbildung« zur Beschreibung des elektrochemischen Verhaltens von zusammengesetzten Salzlösungen dienen könnte. Die aus der Literatur bekannte Iterationsmethode zur Berechnung der Ionenpaarkonzentration war im Fall von Na_2CO_3 — NaHCO_3 Modell-Lösungen verwendbar (Abb. 1.). Bei den mit den Bodenauszügen durchgeführten Berechnungen haben wir als Mittelwert in ungefähr 50% der Fälle eine negative Ionenkonzentration erhalten. Deshalb wurde die Methode der Berechnung so geändert, dass nach jedem Schritt der Iteration der gewogene Mittelwert der Ionenkonzentration errechnet wurde. Bei der Konzentrationsfunktion wurde zum Ausdruck der Abweichungen vom Mittel eine durch den Quotienten der Summe der Ionenpaarkonzentration und der ursprünglichen Ionenkonzentration bestimmte Fehlerfunktion eingeführt (Abb. 4.). Durch die Modifizierung steht uns ein allgemeines Verfahren zur Verfügung, das im Falle einer jeden Ionenzusammensetzung eine Konvergenz sichert.

Die Berechnungen aus den Angaben der Modell-Lösungen und der Sättigungsauszüge ergaben, dass die Modifikation der bekannten Methode zweckentsprechend ist, und dass die durch die Anwendung des die Matrix-Wirkung der Zusammensetzung der Lösungen beachtenden gewogenen Mittels durchgeführte Iterationsmethode bei Lösungen von beliebiger Zusammensetzung und Konzentration anwendbar ist.

Den Berechnungen zufolge — in Übereinstimmung mit den Literaturangaben — hing das Ausmass der Ionenpaarbildung von der Konzentration und der Ladung der

Ionen ab (Tab. 3. und 5.; Abb. 5. und 6.). Unter den Kationen bildeten 15—75% der Mg^{2+} -Ionen, 15—65% Ca^{2+} -Ionen und 1—6% der Na^+ -Ionen Ionenpaare (Tab. 6.; Abb. 3. und 8.).

Die Realität der Anwendung des Modells der Ionenpaarbildung wird auch dadurch unterstützt, dass die durch die mit der Na-Ionenselektiven Elektrode gemessenen und durch die flammenphotometrisch, -die Ionenpaarbildung in Betracht gezogen — bestimmten Konzentrationen errechneten Ionenaktivitäten sowohl im Falle der Modell-Lösungen (Tab. 2. und 3.), als auch der Sättigungsauszüge (Tab. 7.) gut übereinstimmen.

Die Aktivität der Na-Ionen in den Sättigungsauszügen hat sich mit der Zunahme der gesamten Ionenkonzentration der Lösung proportional erhöht. Zwischen der Ionenkonzentration der Lösung und der Aktivität von Ionen mit freier Ladung besteht in den gesättigten Auszügen sowohl der karbonathaltigen, wie auch sulfathaltigen Böden ein linearer logarithmischer Zusammenhang (Abb. 7.), der beweist, dass auf dem untersuchten Gebiet die Chemie der Verszirkung durch die Dynamik der mobilen Na-Verbindungen bestimmt wird.

Die abweichende Neigung der Kationen Ionenpaare zu bilden, erhöht den Wert des Na-Adsorptionsverhältnisses in den Bodenlösungen (Tab. 9.). Die positiv gerichtete Verschiebung des Na-Adsorptionsverhältnisses nimmt mit der Ionenstärke der Lösung und mit der Zunahme der Wahrscheinlichkeit der Ionenpaarbildung zu, und verschiebt das Gleichgewicht des Kationenaustausches zu Gunsten der Na-Ionen.

In karbonathaltigen Lösungen eliminiert das Ionenpaarbildungsmodell die Konzentrationsabhängigkeit der Dissoziationskonstanten der Kohlensäure nicht. Unter diesen Bedingungen beeinflussen — neben der Ionenpaarbildung — die CO_2 -Konzentration der Lösung und die Konzentrationsabhängigkeit des Dissoziationskonstanten der Kohlensäure den pH-Wert der Bodenlösung und die Löslichkeit des Kalziumkarbonates (Tab. 8.).

Tab. 1. Dissoziationskonstanten von in salzhaltigen Bodenlösungen am wahrscheinlichsten vorkommenden Ionenpaaren. (1) Ionenpaar.

Tab. 2. Untersuchungsangaben der Modell-Lösungen von Na-karbonat—Na-hydrokarbonat. (1) Verdünnungsverhältnis. (2) Ionenstärke. (3) Na^+ -Aktivität. (4) γ_{Na^+} (gemessen). (5) γ_{Na^+} aus der Debye-Hückel-Gleichung berechnet.

Tab. 3. Elektrolytstruktur der Modell-Lösungen von Na-karbonat und Na-hydrokarbonat. Durch Berechnung erhaltene Angaben. (1) Verdünnungsverhältnis. (2) Zweite Dissoziationskonstante der Kohlensäure.

Tab. 4. Gemessene Ionenkonzentration von Sättigungsauszügen der Szikböden. (1) Bodentyp, Nummer des Bodenprofils und Tiefe der Schicht, cm. A) Karbonat-Hydrokarbonathaltige Solontschakböden. B) Sulfathaltige Solonetzböden. (2) Ionenstärke.

Tab. 5. Elektrolytstruktur von Sättigungsauszügen der Szikböden. Bezeichnungen s. Tab. 4. Bemerkung: Die Angaben der 0—3 cm, sowie der 30—40 cm Schichte des Bodenprofils No. 2. konvergierten nicht (wahrscheinlich wegen ungenauen Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Konzentrationsbestimmungen).

Tab. 6. Konzentration der dissoziierten Ionen in % der Gesamtkonzentration des gegebenen Ions in den Sättigungsauszügen von Szikböden. (1) S. Tab. 4.

Tab. 7. Gemessene und berechnete Na^+ -Aktivitätswerte von Sättigungsauszügen der sulfathaltigen Solonetzböden. (1) Nummer des Profils und Tiefe der Bodenschicht, cm. (2) Gemessen. (3) Berechnet.

Tab. 8. Gemessene und berechnete pH-Werte, sowie die Karbonat—Hydrokarbonat Aktivitätsverhältnisse von Sättigungsauszügen der karbonathaltigen Solontschak- und Solontschak-Solonetzböden. (1) Nummer des Profils und Tiefe der Bodenschicht, cm. (2) Gemessen. (3) Berechnet aus den Gleichungen No. 6., 7. 8.

Tab. 9. Na-Adsorptionsverhältnis und austauschbare Na-%-Werte von Sättigungsauszügen der Szikböden aus den ursprünglichen und iterierten Werten der Ionenkonzentration und Ionenaktivität berechnet. (1) Bodentyp, Nummer des Profils und Tiefe der Bodenschicht, cm. (2) Na-Adsorptionsverhältnis. (3) Austauschbares Na in %. (4) Aus den ursprünglichen und iterierten Werten der Ionenkonzentration berechnet. (5) Aus den ursprünglichen und iterierten Werten der Ionenaktivität berechnet.

Abb. 1. Ca^{2+} -Ionenkonzentrationswerte in den einzelnen Schritten der Iteration. a) Die Berechnung ist auch bei Anwendung der Originalmethode konvergent. b) Dasselbe Ergebnis wird durch Bildung des Mittelwertes schneller erreicht. Abszisse: Anzahl der Schritte der Iteration.

Abb. 2. Na^+ -Ionenaktivität, sowie $NaCO_3^-$ — $NaHCO_3^-$ -Ionenpaarkonzentration als Funktion der Ionenstärke in wässrigen Na_2CO_3 — $NaHCO_3$ -Lösungen nach der Iteration. a) Gemessene Na-Aktivitäten.

Abb. 3. Abhängigkeit des Verhältnisses von berechneten und gemessenen Ionen-

konzentrations von der Ionenstärke in wässrigen Na_2CO_3 — NaHCO_3 -Lösungen. Ordinate: $C_{\text{berechnet}}/C_{\text{gemessen}}$.

Abb. 4. Ca^{2+} -Ionenkonzentrationswerte in den einzelnen Schritten der Iteration. a) Die Berechnung ist mit dem Originalverfahren divergent. b) Bei Anwendung des gewogenen Mittelwertes ist die Berechnung konvergent. c) Den in dem ersten Schritt erhaltenen negativen Wert versetzen wir durch einfache Mittelwertbildung in den positiven Bereich. d) Durch Bildung des gewogenen Mittelwertes erhaltene Punkte.

Abb. 5. Abhängigkeit der NaSO_4 -Ionenpaarkonzentration von der Ionenstärke der Lösung in Sättigungsauszügen der sulfathaltigen Solonetzböden. a) Regressionsgerade. b) Mit Iteration berechnet.

Abb. 6. Abhängigkeit der NaCO_3 , NaHCO_3 und NaSO_4 -Ionen paarkonzentrationen von der Ionenstärke der Lösung in den Sättigungsauszügen von karbonat-hydrokarbonathaltigen Solonchakböden.

Abb. 7. Na^+ -Ionenaktivität als Funktion der Ionenstärke in Sättigungsauszügen. A) Karbonat-hydrokarbonathaltiger Solonchakboden. B) Sulfathaltiger Solonetzboden. a) Berechnete Ionenaktivität (a_{Na^+}); b) Gemessene Ionenaktivität (a_{Na^+}).

Abb. 8. Abhängigkeit des Verhältnisses von berechneten und gemessenen Ionenkonzentrations in den Sättigungsauszügen von sulfathaltigen Solonetzböden. Ordinate: $C_{\text{berechnet}}/C_{\text{gemessen}}$.

Изучение структуры электролитов в модельных растворах и водных вытяжках

К. ДАРАБ, Ю. ЧИЛЛАГ и И. ПИНТЕР

Научно-исследовательский институт почвоведения и агрохимии ВАН и Вычислительный отдел швейной фабрики «Маюш 1», Будапешт

Резюме

Почвенный раствор представляет собой такой раствор электролита, общая ионная концентрация которого изменяется в весьма широких пределах, а в незасоленных почвах является очень низкой — 0,01 моль/л. В засоленных почвах, в зависимости от степени и химизма засоления, концентрация раствора изменяется в пределах 0,1—5 моль/л, более того, может превышать общую концентрацию солей в 5 моль/л. В таких концентрированных растворах электростатическое взаимодействие ионов раствора создает своеобразную структуру раствора электролитов. Это взаимодействие влияет на концентрацию ионов, имеющую в растворе «свободную» валентность и через это на электропроводность раствора, на растворимость солей, слабо растворимых в воде, и на степень диссоциации растворенных солей. Структура раствора электролитов сказывается и на соотношении активности ионов, находящихся в растворе.

В модельных растворах карбонат натрия - гидрокарбонат натрия (Табл. 2), а также используя данные анализа насыщенных вытяжек из содового солончака, содового солончака-солонца и сульфатного солонца (Табл. 4), изучали возможность использования модели «образования ионных двойников» для описания электрохимического поведения составных солевых растворов.

Для расчета концентрации ионных двойников, в случае модельных растворов карбонат натрия — бикарбонат натрия, использовали итерационный метод, широко известный в специальной литературе (Рис. 1). При расчетах анализа насыщенных вытяжек, примерно в 50% случаев, в качестве промежуточных величин получили отрицательную концентрацию ионов. Расчетный метод модифицировали таким образом, что после каждого итерационного шага рассчитали среднюю взвешанную концентрацию ионов. При концентрационной функции для выражения величины отклонения от середины ввели функцию ошибки, определенную по частному от деления общей концентрации ионных двойников на исходную концентрацию (Рис. 4). Такой модифицированный метод обеспечивает конвергенцию для всех случаев ионного состава.

Расчеты, проведенные с использованием данных полученных при анализе модельных растворов и насыщенных вытяжек показали, что модификация соответствовала общеизвестному методу и этот итерационный метод, учитывающий матрикс-влияние химического состава раствора и проводимый со взвешенным усреднением, может использоваться для растворов любого химического состава и любой концентрации.

Данные расчетов — подтвержденные литературными данными — показали, что образование ионных двойников зависит от валентности размера и концентрации

ионов (Табл. 3. и 5; Рис. 5. и 6). Среди катионов образовали ионные двойники ионы магния — на 15–75%, ионы кальция — на 15–65%, ионы натрия — на 1–6%-ов.

Реальность использования модели образования ионных двойников подтверждается тем, что ионные активности, измеренные электродами селективными на ионы натрия и рассчитанные по концентрациям, определенным пламенным фотометром, хорошо совпали как для модельных растворов, так и для насыщенных вытяжек (Табл. 2, 3 и 7).

В насыщенных вытяжках активность ионов натрия возрастала пропорционально увеличению общей ионной концентрации раствора. Как в карбонатных, так и в сульфатных насыщенных вытяжках между ионной концентрацией раствора и активностью ионов «свободной» валентности имеется линейная логарифмическая зависимость (Рис. 7), указывающая на то, что в изучаемой области химизм засоления определяется динамикой соединений подвижного натрия.

Способность катионов образовывать различные ионные двойники в почвенном растворе повышает соотношение поглощенного натрия (Табл. 9). Сдвиг соотношения поглощенного натрия в положительную сторону увеличивается с возрастанием ионной силы раствора и с увеличением возможности образования ионных двойников. Равновесие катионного обмена сдвигается в пользу натрия.

В карбонатных растворах модель образования ионных двойников не устраняет зависимости постоянных диссоциации уголекислоты от концентрации. В подобных условиях на величину pH и растворимость карбоната кальция, наряду с образованием ионных двойников, оказывает влияние концентрация двуокиси углерода в растворе и зависимость постоянных диссоциации уголекислоты от концентрации (Табл. 8).

Табл. 1. Коэффициенты диссоциации ионных двойников, встречающихся в почвенном растворе засоленных почв. (1) Ионный двойник.

Табл. 2. Данные анализа модельных растворов карбонат натрия — гидрокарбонат натрия. (1) Соотношение разбавления. (2) Концентрация. (3) Активность ионов натрия. (4) γ_{Na^+} (измеренная). (5) γ_{Na^+} (рассчитанная по уравнению Деби-Хюкел).

Табл. 3. Структура электролита модельных растворов карбонат натрия — гидрокарбонат натрия. Расчетные величины. (1) Соотношение разбавления. (2) Коэффициент диссоциации уголекислоты.

Табл. 4. Ионная концентрация насыщенных вытяжек из засоленных почв. (1) Тип почвы, номер разреза и глубина горизонта в см. А) Карбонатный-гидрокарбонатный солончак. В) Сульфатный солончак. (2) Концентрация.

Табл. 5. Структура электролита насыщенных вытяжек из засоленных почв. Обозначения смотри в таблице 4. Замечание: Данные для горизонтов 0–3 см и 30–40 см разреза № 2 не совпадали (по всей вероятности в результате неточности определения концентрации ионов Ca^{2+} и Mg^{2+}).

Табл. 6. Концентрация диссоциированных ионов в процентах от общей концентрации данного иона в насыщенных вытяжках из засоленных почв. (1) Обозначения смотри в таблице 4.

Табл. 7. Активность ионов натрия измеренная в насыщенных вытяжках из сульфатных солончаков и полученная расчетным путем. (1) Номер разреза и глубина горизонтов в см. (2) Измеренная. (3) Рассчитанная.

Табл. 8. Измеренные и рассчитанные величины pH и соотношение активности карбонат в насыщенных вытяжках из карбонатного солончака и солончака солонца. (1) Номер разреза и глубина горизонтов в см. (2) Измеренная. (3) Рассчитанная по уравнениям 6., 7., 8.

Табл. 9. Соотношение поглощенного натрия и процентное содержание ионов обменного натрия в насыщенных вытяжках из засоленных почв, рассчитанные на основании исходных и итеральных величин ионной концентрации и ионной активности. (1) Тип почвы, номер почвенного разреза и глубина горизонтов в см. (2) Соотношение поглощенного натрия. (3) Процент обменного натрия. (4) Расчет проведен по ионной концентрации, из исходных и итеральных величин. (5) Расчет проведен по ионной активности, из исходных и итеральных величин.

Рис. 1. Ионная концентрация Ca^{2+} по отдельным этапам итерации. а) Расчеты конвергентны и при использовании исходного метода. б) Усреднением можно значительно быстрее получить те же результаты. По горизонтальной оси: число итерационных этапов.

Рис. 2. Ионные активности Na^+ , концентрация ионных двойников $NaCO_3^-$, $NaHCO_3^-$ в зависимости от ионной силы $Na_2CO_3-NaHCO_3$ в водных растворах после итерации. а) Измеренные активности Na.

Рис. 3. Зависимость рассчитанных и измеренных ионных концентраций от ионной силы $Na_2CO_3-NaHCO_3$ в водных растворах. По вертикальной оси: Ср/ср. С/ср.

Рис. 4. Ионная концентрация Ca^{2+} по отдельным этапам итерации. а) Расчеты дивергентны и при использовании исходного метода. б) Средним взвешиванием расчет конвергентен. с) Отрицательные значения, полученные на первом этапе итерации, простым усреднением переносим в область положительных величин. д) Точки полученные при среднем взвешивании.

Рис. 5. Зависимость концентрации ионных двойников NaSO_4^- от ионной силы раствора в насыщенной вытяжке из сульфатного солончака. а) Регрессионная прямая. б) Рассчитанная итерацией.

Рис. 6. Зависимость концентрации ионных двойников NaCO_3^- , NaHCO_3^0 и NaSO_4^- от ионной силы раствора в насыщенной вытяжке из карбонатных-гидрокарбонатных солончаков.

Рис. 7. Ионная активность Na^+ в зависимости от ионной силы в насыщенных вытяжках. А) Карбонатный-гидрокарбонатный солончак. В) Сульфатный солонец. а) рассчитано a_{Na^+} ; б) измерено a_{Na^+} .

Рис. 8. Зависимость вычисленных и измеренных ионных концентраций от ионной силы насыщенной вытяжки из сульфатного солонца. По вертикальной оси: $C_{\text{расч.}}/C_{\text{измер.}}$